



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **304367**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 04 B 7/32, 28/06

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19914819	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	05.06.1990, PCT/US90/03159
(22) Inng. dag	06.12.1991	(85) Videreføringssdag	06.12.1991
(24) Løpedag	05.06.1990	(30) Prioritet	08.06.1989, US, 363587
(41) Alm. tilgj.	06.12.1991		
(45) Meddelt dato	07.12.1998		
(73) Patenthaver	Hassan Kunbargi, 3166 Barrington, E, Los Angeles, CA 90066, US		
(72) Oppfinner	Innehaveren		
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo		

(54) **Benevnelse** Svært tidlig herdende sement som hurtig oppnår meget høy styrke, og fremgangsmåte for fremstilling derav

(56) **Anførte publikasjoner** EP A 181739

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåter for fremstilling av svært tidlig herdende sement-typer med meget høy styrke, samt sement-typer fremstilt på denne måte. Fremgangsmåtene omfatter dannelse av en blanding av råmaterialer som inneholder SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ og SO₃, betegnet som henholdsvis S, A, C, F og \bar{S} , slik at det gjennomgående molforhold A/F overskrider ca. 0,64 og det gjennomgående molforhold $\bar{S}/A + F$ er mellom ca. 0,35 og 0,25. Denne blanding oppvarmes til en forhøyet temperatur mellom 1000°C og 1200°C i en tidsperiode som er tilstrekkelig lang til å fremstille en klinker som inneholder høye konsentrasjoner av C₄A₃ \bar{S} . Det gjennomsnittlige innhold av C₄A₃ \bar{S} bestemmes så, og en endelig blanding formuleres under anvendelse av klinkeren med høyt innhold av C₄A₃ \bar{S} , hydraulisk sement eller sement av portland-type som inneholder C og løselig C \bar{S} -anhydrid for å fremstille en endelig sementblanding med et C₄A₃ \bar{S} -innhold på ca. 10 til 30 vekt%, et innhold av løselig C \bar{S} -anhydrid på ca. 5 til 20 vekt%, idet resten er hydraulisk sement eller sement av portland-type. Sement-typene som fremstilles på denne måte oppviser svært tidlig herding og meget høy styrke i området 20,7 MPa til 34,5 MPa etter 1 time, 41,4 MPa etter 1 dag og 75,8 MPa etter 28 dager.

Foreliggende oppfinnelse angår i et bredt aspekt hurtig herdende sementblandinger med høy styrke og fremgangsmåter for fremstilling av disse. Mer spesielt er foreliggende oppfinnelse rettet mot en svært tidlig herdende sementblanding med ultrahøy styrke og fremgangsmåter for dannelse av sementblandingene som med fordel anvender dannelsen av ettringitt for i betydelig grad å forbedre kompresjonsstyrken og de tidlige aldringsegenskaper for sementen.

Hydrauliske sementtyper eller sementtyper som herdner ved reaksjon med vann illustreres mest typisk ved portland-sement-typer. Portland-sement-betong har vært kjent i nesten hundre år og er blant ett av de mest vanlig anvendte konstruksjonsmaterialer. Portland-sement klassifiseres i minst fem hovedtyper i henhold til kjemisk sammensetning og forskjellige egenskaper som resulterer fra sammensetningene. Portland-sement-typer for generell anvendelse inneholder typisk 60-65 % kalsiumoksyd, 20-24 % silisiumdioksyd, 4-8 % aluminium- og 2-5 % jern(III)oksyd. Råmaterial-kilder for disse mineralkomponenter inkluderer kalksten, leire, leirskifer, sandsten, bauxitt og jernmalm. Blandinger av disse råmaterialer bearbeides ved en varmebehandling i en oppvarmet ovn (brenning) ved 1400-1600°C for å fremstille et sintret materiale eller klinker-materiale, som så pulveriseres med 4-5 % gips for å fremstille det endelige sementprodukt.

For å lette den videre beskrivelse skal følgende standardforkortelser fra sementindustrien anvendes for å beskrive sammensetningen av slike brente materialer:

H - representerer vann (H_2O)

C - representerer kalsiumoksyd (CaO)

A - representerer aluminiumoksyd (Al_2O_3)

F - representerer jern(III)-oksyd (Fe_2O_3)

M - representerer magnesiumoksyd (MgO)

S - representerer silisiumdioksyd (SiO_2)

K - representerer kaliumoksyd (K_2O)

N - representerer natriumoksyd (Na_2O)

\bar{S} - representerer svoveltrioxyd (SO_3)

Portland-sement for generell anvendelse (vanligvis betegnet ASTM I) inneholder typisk ca. 50 % C_3S , 25 % C_2S , 12 % C_3A , 8 % C_4AF , 5 % $\bar{C}\bar{S}$. Den totale mengde kalsium-

silikater er således omtrent 75 vekt%, idet det overveiende silikat er C_3S . Etter hydratisering oppviser slike portland-
5 sement-typer for generell anvendelse trykkfastheter i størrelsesorden 12,41 MPa etter 3 dagers herding og 19,30 MPa etter 7 dagers herding ifølge bestemmelser ved hjelp av standard ASTM-fremgangsmåte C109.

I mange former for betongkonstruksjoner fører denne hastighet for styrkeutvikling for den vanlige type portland-
10 sement i betydelig grad til økede kostnader for konstruksjonen, fordi den støpte hydratiserte betong må forbli støttet av former i en tidsperiode som er tilstrekkelig til at den utvikler adekvat styrke for å tillate fjerning av formene og for å tillate ytterligere bygging.

Tidligere anstrengelser for å overvinne denne langsomme grad av styrkeutvikling for portland-
15 sement for generell anvendelse har resultert i fremstilling av portland-sementer med høy tidlig styrke, såsom ASTM III som er forskjellig fra andre sement-typer ved at den har høyere mengder C_3A og/eller C_3S . Den minimale ASTM spesifikasjon for trykkfasthet for portland-
20 sement av type III er 12,41 MPa etter 1 dag og 19,30 MPa etter 3 dager. Slike sement-typer har imidlertid typiske trykkfastheter i størrelsesorden 13,8-17,2 MPa etter 1 dag og kan utvikle trykkfastheter i størrelsesorden 34,5 MPa etter 7 dager.

Likevel er det et stort behov for utvikling av sement-
25 typer som har mye høyere styrker på tidligere tidspunkter. For eksempel kreves det ved produksjon av forstøpte, forbelastede betongprodukter ofte en trykkfasthet i størrelsesorden 20,7-27,6 MPa etter 1 dag. Dessuten kreves det ved konstruksjon og reparasjon av motorveier mange dager og til
30 og med uker med herdetid før motorveiene kan anvendes. Videre er det ved konstruksjonen av betongbygninger og broer hvor sement-matriksen støpes i former, nødvendig å anvende dager med herdetid for at sementen skal utvikle tilstrekkelig styrke til at formene kan fjernes.
35

Andre hydrauliske sementer som kan eller ikke kan oppnå tidlig styrke er de såkalte "kalsiumaluminiumoksyd-sulfat"-sementer basert på $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, forkortet som enten $C_3A_3C\bar{S}$ eller fortrinnsvis $C_4A_3\bar{S}$. De primære typiske karak-

teristikker for $C_4A_3\bar{S}$ -sementer er ekspansjonsforholdene. Betong laget av portland-sement sammen med sand, grus eller andre mineralske tilslag gjennomgår typisk krymping ved tørking. Dette tørkesvinn er uønskelig ved at det blant
5 annet er årsak til sprekker som til sist svekker den herdede betong. Tilsetning av additiver, såsom $C_4A_3\bar{S}$, motvirker dette svinn og kan eller kan ikke føre til sementer som har tidlig høy styrke.

Portland-sement av type K, som beskrevet i US-patent nr. 3 155 526, anvender for eksempel ekspansjonsegenskapene ved
10 hydratisering av $C_4A_3\bar{S}$ i nærvær av fritt C og CS for å fremstille ekspansive sement-komponenter med styrker i området for standard portland-sement. På tilsvarende måte beskriver US-patent nr. 3 860 433 en sement med høy tidlig styrke inne-
15 holdende $C_4A_3\bar{S}$, $C\bar{S}$ og C_2S , med trykkfastheter på minst 20-27,6 MPa i løpet av 24 timer etter hydratisering.

På tross av disse fremskritt ved produksjonen av tidlig herdende sement med høy styrke som angitt ovenfor, ville utvikling av sementer av portland-type med ennå større trykk-
20 fastheter og høyere hastigheter når det gjelder utvikling av styrke enn de sementer som nå er tilgjengelige, være av stor økonomisk fordel for bygningsindustrien. I henhold til dette er det et spesielt formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe fremgangsmåter for fremstilling av svært hurtig
25 herdende sementblandinger med ultrahøy styrke og som etter hydratisering vil gi trykkfastheter i størrelsesorden 20,7-34,5 MPa i løpet av 1 time og i størrelsesorden 48,3 MPa i løpet av 1 dag.

Det er et ytterligere formål med foreliggende opp-
30 finnelse-å tilveiebringe fremgangsmåte for fremstilling av svært tidlig herdende sementblandinger med ultrahøy styrke og som vil gi trykkfastheter på over 69 MPa i løpet av 28 dager etter hydratisering.

Det er et ytterligere formål med foreliggende opp-
35 finnelse å tilveiebringe fremgangsmåter for fremstilling av svært tidlig herdende sementblandinger med ultrahøy styrke og som brennes ved lave temperaturer.

Det er ennå et ytterligere formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe fremgangsmåter for fremstilling av

tidlig herdende sementblandinger med ultrahøy styrke og som med fordel anvender dannelsen av ettringitt-krystaller for å styrke den hydratiserte sement.

5 Det er ennå et ytterligere formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe fremgangsmåter for fremstilling av svært tidlig herdende sementblandinger med ultrahøy styrke og som er spesielt godt egnet for anvendelse ved lave temperaturer på grunn av blandingenes høye hydratiseringsvarme ved endelig herding.

10 Det er et videre ytterligere formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe fremgangsmåter for fremstilling av svært tidlig herdende sementblandinger med ultrahøy styrke og som oppnår svært tidlig ultrahøy styrke ved den fordelaktige benyttelse av forenet hydratisert ettringitt
15 ($C_6A_3\bar{S}_3 \cdot 32H$) og kalsiumaluminat-hydrat ($CA \cdot 10H$).

Disse og andre formål oppnås ved hjelp av fremgangsmåtene og sementblandingene ifølge foreliggende oppfinnelse som anvender brenning ved lav temperatur av spesifikke blandinger av rå-materialer, for i ovnen å fremstille spesielle
20 klinkere med høye konsentrasjoner av $C_4A_3\bar{S}$, som blandes med hydrauliske sement-typer eller portland-sement-typer og CS i henhold til en unik blandeformulering. Ved hydratisering gir de resulterende sementblandinger ekstremt høye styrkekaraktistikker i løpet av en uvanlig kort tidsperiode og herder
25 til slutt til trykkfastheter som tidligere ikke kunne oppnås, ved den forenede virkning av de vandige faser av $C_6A_3\bar{S}_3$ og CA.

Oppfinnelsen angår således en svært tidlig herdende sement med meget høy styrke, karakterisert ved at den omfatter 10 til 30 vekt% $C_4A_3\bar{S}$, 5 til 25 vekt% løselig $CaSO_4$ -
30 anhydrid og 45 til 85 vekt% hydraulisk sement, og som etter hydratisering vil gi trykkfastheter i størrelsesorden 20,7 - 34,5 MPa i løpet av 1 time.

En fremgangsmåte for fremstilling av en svært tidlig herdende sement med meget høy styrke, omfatter trinnene
35 dannelse av en blanding av kalksten, gips og en eller flere medlemmer av gruppen som består av bauxitt, kaolinitt eller leire med høyt innhold av aluminiumoksyd, slik at denne blanding har et gjennomgående molforhold A/F som er større enn eller lik 0,64 og et gjennomgående molforhold $\bar{S}/A+F$

mellom 0,35 og 0,25, hvor A, F og \bar{S} er henholdsvis Al_2O_3 , Fe_2O_3 og SO_3 ;

oppvarming av denne blanding til en forhøyet temperatur i størrelsesorden 1000°C til 1200°C i en tidsperiode som er tilstrekkelig lang til at det dannes en klinker som inneholder 15 til 75 vekt% $C_4A_3\bar{S}$;

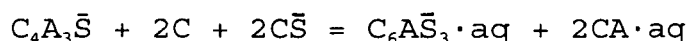
bestemmelse av den gjennomsnittlige mengde $C_4A_3\bar{S}$ som er til stede i klinkeren, og

dannelse av en endelig blanding av klinkeren, hydraulisk sement som inneholder CaO og løselig $CaSO_4$ -anhydrid, slik at sammensetningen av den endelige blanding har et $C_4A_3\bar{S}$ -innhold på 10 til 30 vekt% og et innhold av løselig $CaSO_4$ -anhydrid på 5 til 25 vekt%.

Det første trinn i fremgangsmåten for fremstilling av den svært tidlig herdende sementblanding med svært høy styrke ifølge foreliggende oppfinnelse, omfatter dannelsen av en blanding av kalksten, gips og bauxitt, kaolinitt eller andre leirtyper med høyt innhold av aluminiumoksyd for å tilveiebringe rå-materialene S,A,C,F og S. Denne blanding har fortrinnsvis et gjennomgående molforhold A/F større enn eller lik 0,64 og S/A+F mellom 0,35 og 0,25.

I motsetning til fremgangsmåter ifølge tidligere kjent teknikk hvor råmaterial-blandingene ved sement-fremstilling brennes ved temperaturer over 1200°C, oppvarmes blandingen som fremstilles i henhold til fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse til en forhøyet temperatur mellom 1000°C og 1200°C i en tidsperiode som er tilstrekkelig lang til å danne en klinker med en høy konsentrasjon av $C_4A_3\bar{S}$. Det skal fremheves at oppvarming av blandingen ifølge foreliggende oppfinnelse til en temperatur over 1200°C vil bryte ned det ønskede $C_4A_3\bar{S}$. Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse gir således $C_4A_3\bar{S}$ -fasen i ovnen ved brenning av klinkeren ved redusert temperatur.

Straks klinkeren er blitt dannet bestemmes den gjennomsnittlige mengde av $C_4A_3\bar{S}$ og det dannes en endelig blanding ved å forene klinkeren med hydraulisk sement eller sement av portland-type og løselig CS-anhydrid i samsvar med formelen



slik at den endelige blanding omfatter et $C_4A_3\bar{S}$ -innhold på 10-30 vekt%, 5-25 vekt% løselig $C\bar{S}$ -anhydrid, idet de resterende 45-85 vekt% er hydraulisk sement eller portland-sement.

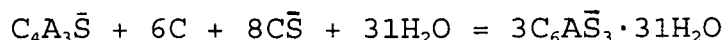
På grunn av det smale temperaturområde mellom 1000°C og 1200°C hvor $C_4A_3\bar{S}$ er stabilt i ovnen, krever fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse temperatur-regulering i ovnen ifølge teknikkens stand. Etersom vår tids sement-ovner ikke har temperatur-regulering i selve brennesonen, gjennomføres temperatur-reguleringen fortrinnsvis ved anvendelse av røntgen-stråle-diffraksjonsteknikker for periodisk å analysere klinkeren med henblikk på det passende innhold av $C_4A_3\bar{S}$. Det vil være klart for fagfolk at andre former for klinker-analyse kan anvendes selv om røntgenstråle-diffraksjon er foretrukket.

Sementblandingen fremstilt i henhold til fremgangsmåten og blandeformelen ifølge foreliggende oppfinnelse gir etter hydratisering tidlig herdende sement med ultrahøy styrke og med trykkfastheter i størrelsesorden 20,7 MPa i løpet av 1 time, 41,4 MPa i løpet av 24 timer og 69 MPa i løpet av 28 dager. Sementblandingen fremstilt på denne måte er således velegnet for anvendelse i betongkonstruksjoner hvor reduksjon i herdetiden vil ha betydelige økonomiske fordeler. Videre gir de tidligere uoppnåelige trykkfastheter som oppvises av sementblandingen ifølge foreliggende oppfinnelse betydelige konstruksjonsmessige fordeler, såsom reduksjoner i strukturens størrelse og vekt uten tilsvarende reduksjoner i styrke. I tillegg forhindrer den høye hydratiseringsvarme for blandingen ifølge foreliggende oppfinnelse at de hydratiserte sement-typer fryser ved lave temperaturer, noe som muliggjør at byggingen kan fortsette ved temperaturer under 0°C.

Ytterligere formål og fordeler med sement-blandingene fremstilt i henhold til læren i foreliggende oppfinnelse, samt bedre forståelse derav, skal gis til fagfolk ved betraktning av de følgende detaljerte forklaringer av foretrukne utførelser av oppfinnelsen i form av eksempler.

Som beskrevet i det foregående har sement-blandinger hvor $C_4A_3\bar{S}$ er inkorporert vært kjent blant fagfolk i nesten 50 år. Ved hydratisering i nærvær av $C\bar{S}$ og C, reagerer $C_4A_3\bar{S}$

slik at det oppstår ekspansive krystaller av ettringitt ($C_6A_3\bar{S}_3 \cdot aq$) ifølge formelen:



Disse ekspansive krystaller har tidligere vært anvendt for å minske det normalt forekommende tørkesvinn for portland-
5 sement-typer for generell anvendelse. Dersom imidlertid $C_4A_3\bar{S}$ hydratiseres på uregulert vis med gips i portland-
sement, finner det sted en ekspansiv reaksjon som er de-
struktiv for betongen.

10 Selv om et høyt antall tidligere patenter har beskrevet flere fremgangsmåter for regulering av slike ekspansive reaksjoner i hydratisert portland-sement, har ingen vært i stand til å fremstille den svært tidlig herdende sement med ultra-
høy styrke ifølge foreliggende oppfinnelse. $C_4A_3\bar{S}$ har vært
15 anvendt som en bestanddel i modifiserte sementblandinger, inkludert noen blandinger med høy tidlig styrke; ingen av disse blandinger skiller imidlertid mellom gips-fasene som forekommer i reaksjonen. Slike blandinger anvender heller den støkiometriske fremstilling av ekspansive ettringitt-
20 krystaller i henhold til den ovenfor angitte formel.

Til tross for sementproduksjonens lange historie og anvendelse av inkorporert $C_4A_3\bar{S}$, mangler det i tidligere kjent teknikk prosesser som effektivt produserer $C_4A_3\bar{S}$ i sement-
25 ovnen under brenningsprosessen. Typisk anvender de vel-etablerte fremgangsmåter for fremstilling av sement av portland-type og variasjoner av denne en varmebehandling i en roterovn ved temperaturer som overstiger $1200^\circ C$ for å sintre råmaterialene eller for å gi materialene klinker-form. Disse høye temperaturer anvendes på grunn av at de ønskede silikater, C_3S og C_2S begynner å dannes ved temperaturer rundt
30 $1300^\circ C$ og er stabile ved høyere temperaturer enn $1500^\circ C$. I motsetning til disse silikater er kalsiumaluminiumoksydsulfat, $C_4A_3\bar{S}$, ikke termodynamisk stabilt ved temperaturer over $1200^\circ C$ og dekomponeres i praksis ved slike forhøyede
35 temperaturer. $C_4A_3\bar{S}$ begynner derimot å dannes ved temperaturer på ca. $1000^\circ C$ og blir stabilt ved ca. $1100^\circ C$. På grunn av denne forskjell i temperaturstabilitet har det vært vanskelig, om ikke umulig, kommersielt å fremstille sementklinker inneholdende både C_3S og C_2S samt $C_4A_3\bar{S}$ ved hjelp av

eksisterende sementproduksjonsteknologi og ovnsregulerings-
teknikk.

I motsetning til tidligere kjent teknikk for frem-
stilling av sement, anvender fremgangsmåtene og blandingsene
5 ifølge foreliggende oppfinnelse spesielle blandeformuleringer
for å komme frem til råmaterial-blandinger som i sementovnen
selv produserer unik klinker med høye konsentrasjoner av
 $C_4A_3\bar{S}$. Uten hensyn til evnen til de spesielle klinkertyper
som er fremstilt på denne måte til å bli hydraulisk sement
10 etter maling og hydratisering når de blandes med portland-
sement og løselig kalsiumsulfat-anhydrid ifølge læren i fore-
liggende oppfinnelse, produserer disse unike klinkere svært
tidlig herdende sementblandinger med ultrahøy styrke og med
trykkfastheter som strekker seg fra 20,7 MPa 1 time etter
15 hydratisering til 41,4 MPa etter 24 timer og til 69 MPa etter
28 dager.

Før det fortsettes er det slått fast, som forklaring og
uten å ønske å være bundet til denne teori, at fremgangsmåten
ifølge foreliggende oppfinnelse gir unik sementblanding som
20 etter hydratisering inkorporerer krystaller av ettringitt og
kalsiumaluminat-hydrat. Det antas at de nålelignende
krystaller av ettringitt og kalsiumaluminat-hydrat virker til
å styrke de hydrauliske betongtyper fremstilt på denne måte
ved at det dannes nettverk av forsterkende mikrofibre. Denne
25 interne tredimensjonale forsterkende fibermatriks sammen med
 $CA \cdot aq$ -fasen som opptrer i sement med høyt innhold av
aluminiumoksyd forenes slik at det oppstår tidligere uopp-
nåelige svært tidlige ultrahøye styrkekarakteristikker for
sementblandingsene ifølge foreliggende oppfinnelse. Sement-
30 blandinger ifølge tidligere kjent teknikk har ikke vært i
stand til å forene ettringitt eller $C_6A\bar{S}_3 \cdot aq$ og $CA \cdot aq$ og
 $C_3S \cdot aq$ -faser i en enkelt sement på grunn av de høye ovns-
temperaturer som ble anvendt. Fagfolk vil være klar over at
den foran foreslåtte mekanisme for disse egenskaper for
35 sementblandingsene ifølge foreliggende oppfinnelse bare er
teoretiske og ikke begrenser rammen for eller innholdet av
foreliggende oppfinnelse.

Som kort bemerket i det foregående er det første trinn i
fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse i ovnen å

fremstille en spesiell sementklinker som inneholder høye nivåer av $C_4A_3\bar{S}$. Råmaterialene for denne klinker er de som er generelt kjente og anvendt for fremstilling av ordinære portland-sement-klinker, nemlig leire med høyt innhold av aluminiumoksyd eller bauxitt eller kaolinitt, kalksten og gips. Fagfolk vil være klar over at disse råmaterialer er kilder til S, A, C, F og \bar{S} , som er henholdsvis SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 og SO_3 . Disse råmaterialer forenes i henhold til læren i foreliggende oppfinnelse slik at blandingen som dannes har et gjennomgående molforhold A/F større enn eller lik 0,64 og et molforhold $\bar{S}/A + F$ mellom 0,35 og 0,25.

Denne råmaterial-sammensetning er blitt bestemt basert på følgende kriterier. For det første er det kjent at små mengder av urenheter naturlig vil forekomme i råmaterialene som anvendes for å danne råmaterial-blandingen. Urenhetene som normalt forefinnes inkluderer natriumoksyd (Na_2O), kaliumoksyd (K_2O), magnesiumoksyd (MgO) og lignende. På grunn av den unike sammensetning av råmaterial-blandingen ifølge foreliggende oppfinnelse har imidlertid ikke disse urenheter noen skadelige virkninger av betydning på dannelsen av $C_4A_3\bar{S}$ i ovnen.

I tillegg, i henhold til læren i foreliggende oppfinnelse, vil C reagere med aluminiumoksyd og sulfater under dannelse av $C_4A_3\bar{S}$. Eventuelt jern som er til stede i råmaterialene vil sannsynligvis erstatte aluminiumoksyd i $C_4A_3\bar{S}$ -fasen, men vil ikke danne C_4AF eller C_2F så lenge som forholdet A/F er større enn 0,64. Eventuelt silisiumdioksyd som er til stede i råmaterialene vil reagere med det gjenværende C under dannelse av C_2S ved den anvendte klinkerdannelses-temperatur. Denne dannelse er imidlertid sekundær i forhold til dannelsen av $C_4A_3\bar{S}$. Videre til $C_4A_3\bar{S}$ være i likevekt med silikat-fasene så lenge forholdet S/A+F er mellom 0,25 og 0,35. Dersom dette forhold er mindre enn 0,25, vil gehelinitt-fasen eller C_2AS være dominerende. I motsatt tilfelle, dersom forholdet overskrider 0,35 vil $C\bar{S}$ være den dominerende fase og C_3A vil dannes i likevekt med denne fase.

På lignende måte vil forurensninger så som natriumoksyd (N) og kaliumoksyd (K) reagere med sulfatet som er til stede i råmaterial-blandingen og det gjenværende sulfat vil reagere under dannelse av $C_4A_3\bar{S}$ uten betydelige skadelige virkninger på den svært tidlige herding og de ultrahøye styrkekarakteristikker for de fremstilte sementblandinger. Eventuelt ubundet S vil reagere med C under dannelse av $C\bar{S}$ og gjenværende C vil reagere under dannelse av C_2S med silisiumdioksyd.

Fagfolk vil være klar over at en kan komme frem til råmaterial-blandingen ifølge foreliggende oppfinnelse under anvendelse av tradisjonelle kjemiske analyseteknikker for de anvendte råmaterialer. Det kan for eksempel antas at en råmaterialblanding er dannet av leire med høyt innhold av aluminiumoksyd, kalksten og gips inneholdende S, A, C, F, M, K, \bar{S} og L.O.I. Følgende forhold kan anvendes i henhold til læren i foreliggende oppfinnelse for å komme frem til råmaterial-blandingen.

(1) Mengden av sulfat i $K_2SO_4 = 0,42 K_2O$

(2) Mengden av sulfat i $Na_2SO_4 = 0,65 Na_2O$

(3) Mengden av $C_4A_3\bar{S} = 1,995 Al_2O_3 + 1,63 Fe_2O_3 + 1,64 Mn_2O_3$

(4) Mengden av sulfat i $C_4A_3\bar{S} = 0,26 Al_2O_3 + 0,17 (Fe_2O_3 + Mn_2O_3)$

(5) Mengden av kalsium i $C_4A_3\bar{S} = 0,73 Al_2O_3 + 0,47 (Fe_2O_3 + Mn_2O_3)$

(6) Mengden av $C\bar{S} = 1,7 [S - (0,65 Na_2O + 0,425 K_2O + 0,26 Al_2O_3 + 0,17 (Fe_2O_3 + Mn_2O_3))]$

(7) Mengden av C i $C\bar{S} = 0,41 C\bar{S}$

(8) Mengden av C i $C_2S = 1,87 S$

(9) Den totalt nødvendige mengde av C = $0,55 Al_2O_3 + 0,35 (Fe_2O_3 + Mn_2O_3) + 1,87 S + 0,7 S - 0,45 Na_2O - 0,30 K_2O$

(10) Den totalt nødvendige mengde av $\bar{S} = 0,65 Na_2O + 0,425 K_2O + 0,26 Al_2O_3 + 0,17 (Fe_2O_3 + Mn_2O_3)$

Som angitt i det foregående varierer temperaturområdet hvor $C_4A_3\bar{S}$ er stabilt mellom 1000°C og 1200°C . I henhold til dette oppvarmes den tidligere fremstilte blanding av råmaterialer til en forhøyet temperatur som ligger innenfor disse relativt trange grenser i en tidsperiode som er tilstrekkelig til å danne den ønskede klinker med en høy konsentrasjon av $C_4A_3\bar{S}$. Denne tidsperiode vil variere avhengig av sammensetningen av blandingen og ovns utforming og vil strekke seg fra deler av en time til flere timer eller mer. Den høye konsentrasjon av $C_4A_3\bar{S}$ vil være mellom 15 vekt% og 75 vekt%.

Det skal bemerkes at foreliggende teknikk for temperatur-regulering i ovnen ikke omfatter tradisjonelt forståtte temperatur-reguleringer i brennsonen. Typisk gjennomføres temperatur-reguleringen av klinker i ovnen ved hjelp av våtkjemisk analyse med henblikk på fritt C (fri kalk). For eksempel tillater formuleringsutkast for tradisjonell portland-sement-råmaterialer nærvær av forbestemte mengder fritt C i klinkeren. Dersom det ved våt-kjemiske analyser av klinker bestemmes at mengden av fritt C er mindre enn den planlagte mengde, overbrennes klinkeren og ovnstemperaturen må reduseres. I motsatt tilfelle, dersom den analyserte mengde av fritt C er høyere enn den planlagte mengde, underbrennes klinkeren og ovnstemperaturen må forhøyes.

Slike våt-kjemiske metoder kan imidlertid ikke i praksis anvendes ved fremstilling av klinker med høye vektprosent av $C_4A_3\bar{S}$ ifølge læren i foreliggende oppfinnelse. Våtkjemiske analyser kan i dette tilfelle føre til feil, fordi aluminiumoksyd, leire, bauxitt og lignende inneholder S. Dette silisiumdioksyd vil reagere med kalsium, og det kan hende at de våt-kjemiske metoder ikke indikerer hvilken fase som på dette tidspunkt forekommer i klinkeren.

I henhold til dette anvender en foretrukket fremgangsmåte for regulering av de forhøyede temperaturer ved varmebehandlingen ifølge foreliggende oppfinnelse periodiske røntgenstråle-diffraksjonsanalyser av prøver tatt fra den varme blanding, i stedet for våt-kjemi. På samme måte som de

våt-kjemiske analysemetoder, tillater de tidligere beskrevne formler ifølge foreliggende oppfinnelse bestemmelse av en planlagt mengde $C_4A_3\bar{S}$. Ved at det tegnes opp en forkalibrert røntgenstrålediffraksjonskurve basert på laboratorie-referansestandarder for kvantitativ analyse av mengden av den $C_4A_3\bar{S}$ som er til stede i kjente referanseprøver, blir det mulig periodisk å ta ut prøver fra den oppvarmede blanding og å analysere disse prøver kvantitativt for det riktige foreskrevne innhold av $C_4A_3\bar{S}$ ved hjelp av røntgenstråle-diffraksjonsanalyse. På samme måte som med tradisjonelle våt-kjemimetoder for ovnsregulering kan således temperaturen i den oppvarmede blanding reguleres enten opp eller ned for å fremstille de høye konsentrasjoner av $C_4A_3\bar{S}$ på planlagt måte i råmaterial-blandingen.

Det skal legges vekt på at de forhøyede temperatur-områder som er nødvendige for å fremstille klinker som inneholder $C_4A_3\bar{S}$ ifølge foreliggende oppfinnelse, er relativt smale i sammenligning med tradisjonelle fremstillingstemperaturer for sementklinker. Derfor bør det gjennomføres nøyaktig temperatur-regulering ved hjelp av røntgenstråle-diffraksjonsanalyser eller eventuelt andre fremgangsmåter for nøyaktig temperatur-regulering for å fremstille stabile $C_4A_3\bar{S}$ -faser i klinkeren.

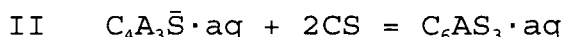
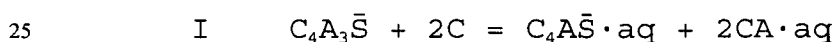
Fagfolk vil også være klar over at mønstergyldig røntgenstråle-diffraksjons-forkalibreringskurve kan fremstilles ved å gjennomføre et høyt antall brenninger i laboratoriemålestokk av den ønskede råmaterial-blanding. Disse forsøk bør inkludere underbrenning, overbrenning og brenning ved korrekt temperatur. Mengden av $C_4A_3\bar{S}$ i hver forsøksbrenning kan så kvantitativt analyseres ved hjelp av røntgenstråle-diffraksjon og sammenlignes med ASTM standard kurver for kvantitativ beregning av innholdet av C_3S og C_2S , C_3A og $C_4A_3\bar{S}$.

Under produksjon av den aktuelle kommersielle klinker i henhold til foreliggende oppfinnelse, vil det fortrinnsvis tas en prøve av det varmebehandlede råmateriale fra ovnen omtrent hver halvtime eller hver time for kvantitativ analyse ved hjelp av røntgenstråle-diffraksjon. For gjennomføring av

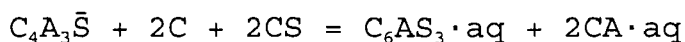
denne analyse kan en røntgenstråle-diffraksjonsinnretning kalibreres for forbrennings-forsøkene ved hjelp av en computer.

Straks klinkeren er blitt riktig dannet, omfatter det neste trinn i fremstillingen av sementblandingen ifølge foreliggende oppfinnelse bestemmelse av den gjennomsnittlige mengde $C_4A_3\bar{S}$ som er til stede i klinkeren. Klinkeren fremstilt på denne måte vil typisk ikke ha sementegenskaper i seg selv etter maling. Derfor omfatter neste trinn i foreliggende oppfinnelse dannelsen av en endelig blanding av klinkeren med sement av portland-type som inneholder C og løselig CS -anhydrid, slik at sammensetningen av den endelige blanding omfatter et $C_4A_3\bar{S}$ -innhold på 10-30 vekt% og et innhold av løselig $C\bar{S}$ -anhydrid på 5-25 %. Blanding av den spesielle klinker ifølge foreliggende oppfinnelse med hydraulisk sement eller sement av portland-type er en foretrukket teknikk fordi den inkorporerer C_3S i sementen ved å tilføre fri kalk og C_3S til blandingen.

I motsetning til fremgangsmåter ifølge tidligere kjent teknikk for sement-produksjon som anvendte den kjente stokiometriske reaksjon av $C_4A_3\bar{S}$ for å fremstille ekspansive krystaller, dannes det ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse den endelige blanding av klinker med høyt innhold av $C_4A_3\bar{S}$ ifølge følgende vannholdige blandeformuleringer:



Ved tilsetning av I til II fremstilles den følgende vandige blandede formulering.



Fagfolk vil være klar over at $CA \cdot aq$ -fasen i sementen fremstilt i henhold til læren i foreliggende oppfinnelse er hovedfasen som er til stede i sement med høyt innhold av aluminiumoksyd og det antas at den tidlige styrke i slike sementer er forårsaket av nærvær av denne fase. Til forskjell fra sementblandinger ifølge tidligere kjent teknikk gir imidlertid sementblandingen ifølge foreliggende oppfinnelse etter hydratisering en betong som omfatter $CA \cdot aq$ -

fasen, $C_3S \cdot aq$ -fasen samt $C_3S \cdot aq$ og $C_6AS \cdot aq$ ettringitt-fasen, uten de skadelige virkninger av $C_{12}A_7 \cdot aq$ -fasene som gjennomgår krystall-transformasjon etter flere år etter hydratisering.

Fagfolk vil også være klar over at denne ifølge fore-
5 liggende oppfinnelse foreslåtte sementblanding kan modifi-
seres for å fremstille et høyt antall ønskelige sement-
blandinger karakterisert ved svært tidlig herding og ultra-
høye styrke-karakteristikker. I tillegg kan forskjellige
additiver inkorporeres i sementen for å tilveiebringe ytter-
10 ligere ønskede egenskaper. På lignende måte kan herdetiden
for sementblandingen ifølge foreliggende oppfinnelse regu-
leres ved justering av blandeandelene av de tre råmaterial-
komponenter.

For eksempel kan herdetiden i kaldt vær ved vanskelige
15 værforhold øke fra 15 minutter til ca. 2 timer. En egnet
akselerator, så som aluminiumsulfat eller jernsulfat kan så-
ledes inkorporeres i sementen for å øke hastigheten for
herding av sementen. I tillegg til disse akseleratorer nevnt
ovenfor, kan enhver klorid-akselerator som anvendes i
20 portland-sement også anvendes med sementblandingen ifølge
foreliggende oppfinnelse. I tillegg kan et sitronsyre-
retarderingsmiddel også tilsettes til sementblandingen ifølge
foreliggende oppfinnelse for å øke den første herdetid til
noe i størrelsesorden av 2 timer. Det bør imidlertid være
25 klart at en begynnende herdetid på 15 minutter etter hydrati-
sering er en ideell tid for blanding av sementen med en
supermykner for å redusere mengden av tilblandet vann eller
betongslump.

Det skal også forstås at de nye sementformuleringer
30 fremstilt i henhold til læren i foreliggende oppfinnelse er
vannugjennomtrengelige, sulfatmotstandsdyktige og ikke-
krympende blandinger. Videre er sementformuleringene også
resistente mot sjøvann. For øket motstandsdyktighet mot
frysing og opptining anbefales imidlertid tilsetning av
35 supermykner. En ytterligere forståelse av de mønstergyldige
sementformuleringer ifølge foreliggende oppfinnelse skal bi-
bringes fagfolk fra de følgende eksempler.

EKSEMPEL I

I henhold til fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse ble det fremstilt en blanding av kalksten, gips og leire med høyt aluminiumoksydinnhold for å danne en rå-
 5 blanding for en klinker med høyt $C_4A_3\bar{S}$ -innhold. Komponentene i blandingen ble forenet i form av tørre pulvere. Den kjemiske analyse av råmaterialene var som følger:

		<u>Leire</u>	<u>Kalksten</u>	<u>Gips</u>
10	SiO ₂	32,00 %	2,00 %	1,00 %
	Al ₂ O ₃	55,00 %	0,70 %	0,50 %
	CaO	1,50 %	55,00 %	34,00 %
	Fe ₂ O ₃	1,00 %	0,50 %	0,20 %
	MgO	0,26 %	0,60 %	0,60 %
15	K ₂ O	2,60 %	0,15 %	0,05 %
	SO ₃	3,50 %	0,10 %	43,00 %
	Glødetap (L.O.I.)	4,00 %	41,00 %	21,00 %

Ved anvendelse av de blandede formuleringer ifølge fore-
 20 liggende oppfinnelse ble det funnet at en klinker som inneholdt et gjennomsnitt på ca. 32 % $C_4A_3\bar{S}$ kunne fremstilles fra disse råmaterialer ved å blande 55 vekt% av kalkstenen med 20 vekt% av gipsen og 25 vekt% av leiren. Denne råmaterialblanding ble brent ved en temperatur mellom 1000°C og 1200°C
 25 for fremstilling av en klinker med høyt innhold av $C_4A_3\bar{S}$. Klinker fremstilt på denne måte hadde ingen sementegenskaper.

Under anvendelse av blandeformlene ifølge foreliggende oppfinnelse ble denne klinker videre blandet med løselig CS-anhydrid og portland-sement med følgende andeler: 70 %
 30 klinker med høyt $C_4A_3\bar{S}$ -innhold, 20 % portland-sement av type III og 10 % løselig C \bar{S} -anhydrid. Den resulterende sementblanding inneholdt ca. 22 % $C_4A_3\bar{S}$, ca. 3 % fritt C, ca. 10 % C \bar{S} -anhydrid og ca. 65 % silikat (C₃S og C₂S).

Det ble fremstilt en blanding av denne sement og sand
 35 med et forhold mellom sement og sand på 1 til 1. Vann ble så tilsatt til massen i en mengde på 1 del vann til 3 deler sement. Trykkfastheten av denne molare blanding ble bestemt

under anvendelse av den modifiserte C109 kubus-styrke-test (cube strength test) som ga følgende resultater:

	<u>Aldring</u>	<u>Trykkfasthet</u>
5	1 time	34,5 MPa
	1 dag	48,3 MPa
	7 dager	55,2 MPa
	28 dager	75,8 MPa

10

EKSEMPEL II

Som i eksempel I ble det fremstilt en utgangsblanding av råmateriale som nå omfatter bauxitt i stedet for leire, kalksten og gips for å danne en råmaterial-blanding for anvendelse for fremstilling av en klinker med et høyt innhold av $C_4A_3\bar{S}$. Den kjemiske analyse av råmaterialene var som følger:

	<u>Bauxitt</u>	<u>Kalksten</u>	<u>Gips</u>	
	SiO ₂	3,00 %	2,00 %	1,00 %
20	Al ₂ O ₃	55,00 %	0,70 %	0,50 %
	CaO	2,00 %	55,00 %	34,00 %
	Fe ₂ O ₃	27,00 %	0,50 %	0,20 %
	MgO	0,00 %	0,60 %	0,60 %
	K ₂ O	11,00 %	0,15 %	0,05 %
25	SO ₃	0,00 %	0,10 %	43,00 %
	Glødetap (L.O.I.)	0,00 %	41,00 %	21,00 %
	TiO ₂	3,00 %	0,00 %	0,00 %

Under anvendelse av blandeformuleringene ifølge foreliggende oppfinnelse ble det funnet at det etter brenning kunne fremstilles en klinker som inneholdt 62 % $C_4A_3\bar{S}$ ved å forene 40 vekt% bauxitt med 40 vekt% kalksten og 20 vekt% gips. Igjen ble den brente klinker, under anvendelse av blandeformlene ifølge foreliggende oppfinnelse, forenet med portland-sement av type III og løselig $C\bar{S}$ -anhydrid i mengdeforholdene 35 % klinker med høyt innhold av $C_4A_3\bar{S}$, 10 % løselig $C\bar{S}$ -anhydrid og 55 % portland-sement av type III for å

35

fremstille en endelig sementblanding inneholdende 20 % $C_4A_3\bar{S}$.

Etter hydratisering oppviste sementblandingen ifølge eksempel II en høy hydratiseringsvarme, og temperaturen nådde 75°C ved den endelige herding. Denne høye hydratiseringsvarme gjorde sementblandingen ifølge eksempel II spesielt godt egnet for anvendelse i kaldt vær og ved temperaturer under null.

Fagfolk vil være klar over at området for $C_4A_3\bar{S}$ som kan fremstilles ifølge læren i foreliggende oppfinnelse i den opprinnelig brente klinker i høy grad kan variere. Et $C_4A_3\bar{S}$ -innhold på mindre enn 15 % ville imidlertid, selv om det befinner seg innenfor rammen av foreliggende oppfinnelse, sannsynligvis ikke være økonomisk gjennomførbart. Avhengig av den kjemiske sammensetning av råmaterialene som anvendes for fremstilling av den opprinnelige blanding for klinkeren, antas det at et $C_4A_3\bar{S}$ -innhold så høyt som omtrent 75 % er innenfor de praktiske rammer av foreliggende oppfinnelse.

Likeledes kan blandeforhold for den brente klinker, portland-sement og løselig $C\bar{S}$ -anhydrid også variere i høy grad avhengig av det ønskede prosentinnhold av $C_4A_3\bar{S}$ i den endelige sementblanding. Det antas imidlertid at de mest økonomiske sementblandinger fremstilt i henhold til foreliggende oppfinnelse vil ha et vekt%-innhold av $C_4A_3\bar{S}$ som strekker seg fra 10 til 30 %. Derfor er det økonomisk mest fordelaktig dersom det tilhørende innhold av løselig $C\bar{S}$ -anhydrid varierer fra 5 til 25 %. Resten av blandingen kan utgjøres av enhver type hydraulisk sement. Det er imidlertid foretrukket at sementen har et høyt innhold av C_3S -fasen. Resten av sementblandingen vil således fortrinnsvis omfatte sement av portland-type, varierende fra 45 til 85 vekt%, avhengig av den ønskede styrke og andre egenskaper for det endelige hydrauliske sementprodukt.

P a t e n t k r a v :

1. Svært tidlig herdende sement med meget høy styrke,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter 10 til
5 30 vekt% $C_4A_3\bar{S}$, 5 til 25 vekt% løselig $CaSO_4$ -anhydrid og 45
til 85 vekt% hydraulisk sement, og som etter hydratisering
vil gi trykkfastheter i størrelsesorden 20,7 - 34,5 MPa i
løpet av 1 time.

- 10 2. Svært tidlig herdende sement med meget høy styrke
ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter 15 til
25 vekt% $C_4A_3\bar{S}$, 10 til 20 vekt% løselig $CaSO_4$ -anhydrid, og 55
til 75 vekt% hydraulisk sement.

- 15 3. Svært tidlig herdende sement med meget høy styrke
ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter 20
vekt% $C_4A_3\bar{S}$, 10 vekt% løselig $CaSO_4$ -anhydrid og 70 vekt%
20 hydraulisk sement.

4. Fremgangsmåte for fremstilling av en svært tidlig
herdende sement med meget høy styrke,
k a r a k t e r i s e r t v e d trinnene:
25 dannelselse av en blanding av kalksten, gips og en eller
flere medlemmer av gruppen som består av bauxitt, kaolinitt
eller leire med høyt innhold av aluminiumoksyd, slik at
denne blanding har et gjennomgående molforhold A/F som er
større enn eller lik 0,64 og et gjennomgående molforhold
30 $\bar{S}/A+F$ mellom 0,35 og 0,25, hvor A, F og \bar{S} er henholdsvis
 Al_2O_3 , Fe_2O_3 og SO_3 ;
oppvarming av denne blanding til en forhøyet temperatur
i størrelsesorden 1000°C til 1200°C i en tidsperiode som er
tilstrekkelig lang til at det dannes en klinker som inne-
35 holder 15 til 75 vekt% $C_4A_3\bar{S}$;
bestemmelse av den gjennomsnittlige mengde $C_4A_3\bar{S}$ som er
til stede i klinkeren, og
dannelselse av en endelig blanding av klinkeren,
hydraulisk sement som inneholder CaO og løselig $CaSO_4$ -an-

hydrid, slik at den endelige blanding har et $C_4A_3\bar{S}$ -innhold på 10 til 30 vekt% og et innhold av løselig $CaSO_4$ -anhydrid på 5 til 25 vekt%.

5 5. Fremgangsmåte ifølge krav 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter
et ytterligere trinn for regulering av den forhøyede
temperatur på grunnlag av periodisk røntgenstråle-diffrak-
sjons-analyse av prøver tatt fra den oppvarmede blanding.

10

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at reguleringstrinnet
omfatter trinn for

fremstilling av en forkalibrert røntgenstråle-diffrak-
15 sjonskurve basert på referanse-standarder for kvantitativ
analyse av innholdet av $C_4A_3\bar{S}$ som er til stede i en prøve;
periodisk fjerning av en prøve fra den oppvarmede
blanding;

kvantitativ analyse av innholdet av $C_4A_3\bar{S}$ som er til
20 stede i hver av disse prøver ved hjelp av røntgenstråle-
diffraksjonsanalyse, og

regulering av temperaturen av den oppvarmede blanding
for å fremstille klinker med den høye konsentrasjon av $C_4A_3\bar{S}$.

25 7. Fremgangsmåte ifølge krav 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det tilveiebringes
et innhold av $C_4A_3\bar{S}$ i den endelige blanding på mellom 15 og
25 vekt%.

30 8. Fremgangsmåte ifølge krav 4 - 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det tilveiebringes
et innhold av $C_4A_3\bar{S}$ i den endelige blanding på ca. 20 vekt%
og et innhold av løselig $CaSO_4$ -anhydrid på ca. 10 vekt%.

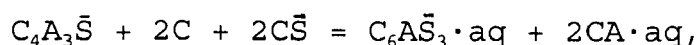
35 9. Fremgangsmåte ifølge krav 4 - 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter
trinnene

blanding av på forhånd fastlagte mengder av råmaterier som inneholder S, A, C, F og \bar{S} , hvor S, A, C, F og \bar{S} er henholdsvis SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 og SO_3 ;

varmebehandling av råmaterialene ved en temperatur mellom 1000°C og 1200°C i en tidsperiode som er tilstrekkelig til å danne en klinker som inneholder 15 til 75 vekt% $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$;

bestemmelse av mengden $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ som er til stede i klinkeren, og

blanding av klinkeren med hydraulisk sement som inneholder C og løselig CS -anhydrid ifølge den vandige formel



slik at den endelige blanding har et $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ -innhold på 10 til 30 vekt% og et innhold av løselig CaSO_4 -anhydrid på 5 til 25 vekt%.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter et ytterligere trinn for

regulering av temperaturen ved varmebehandlingen på grunnlag av røntgenstråle-diffraksjonsanalyse av det varmebehandlede råmateriale.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 10,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter et trinn for

regulering av temperaturen ved varmebehandlingen på grunnlag av røntgenstråle-diffraksjonsanalyse av innholdet av $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ i det varmebehandlede råmateriale.