



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



(21) Patentansøgning nr.: 4682/79

(51) Int.Cl.⁴ C 04 B 20/00

(22) Indleveringsdag: 05 nov 1979

C 04 B 14/00

(41) Alm. tilgængelig: 02 jun 1980

(44) Fremlagt: 30 nov 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 nov 1978 DK 4924/78 13 jul 1979 DK 2976/79

(71) Ansøger: AKTIESELSKABET *AALBORG PORTLAND-CEMENT-FABRIK; Rørdalsvej 44; Postboks 165; 9100 Ålborg, DK

(72) Opfinder: Hans Henrik *Bache; DK

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

(54) **Formet genstand og kompositmateriale samt fremgangsmåde til fremstilling af samme**

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 3922/76, 5831/76, 288/79 (PL § 2.2.3)
AT pat. nr. 312490
BE pat. nr. 872304
DE off.g.skrift nr. 2510224, 2708004
DE freml.skrift nr. 2054569, 2730943
FR pat. nr. 622993
SE ans. nr. 7312571-8 (=SE 408549), 7609611-4 (=SE 422784)
US pat. nr. 2410954, 2434451, 3082106, 3219467, 3489582, 3676541,
3880664, 3957520, 4111711
Andre Publikationer : Betongen i Dag, Oslo 17, s. 29, 31, 44, 52-53
(1952)

(57) Sammen drag:

Formede genstande med en sammenhængende matrix, der omfatter homogent arrangerede uorganiske faste partikler (A) af en størrelse på fra ca. 50 Å til ca. 0,5 µ, såsom silicastøvpartikler, og tæt pakkede faste partikler (B), der har en størrelse af størrelsesordenen 0,5 - 100 µ, og som er mindst én størrelsesorden større end de respektive partikler A, f.eks. Portland cement-partikler, hvor partiklerne A er homogent fordelt, især tæt pakket, i rummet mellem partiklerne B, fremstilles ud fra et letflydende kompositmateriale indeholdende en meget ringe mængde væske og ekstremt høj mængde af et dispergeringsmiddel, f.eks. et betonsuperplastificeringsmiddel. Prøveemner med Portland cement-silicastøv-baserede matricer med tæt pakning af silicastøvet har højere trykstyrker end hidtil beskrevet i litteraturen, og armeringer såsom fibre eller stålstænger fikseres i meget høj grad i den tætte Portland cement-silicastøv-matrix på grund af tætheden af matricen, der er i kontakt med armeringen, således som vist i fig. 5, der viser en plastfiber inkorporeret i den tætte matrix. Kompositmaterialet til fremstilling af den formede genstand omfatter dispergeringsmiddel i tilstrækkelig høj mængde til opnåelse af viskos til plastisk konsistens i kompositmaterialet med et lille væskevolumen, der er nødvendigt til udfyldning af rummet mellem partiklerne A og B. Formningen af kompositmaterialet kan udføres i et område med lav spænding og uden udveksling af væske med omgivelserne.

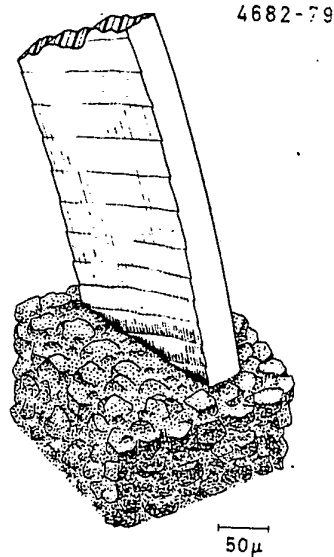


Fig. 5.

Materialer med en sammenhængende struktur omfattende fine faste partikler eller en sammenhængende struktur dannet ud fra sådanne partikler har egenskaber, der for det meste er meget afhængige af partikelstørrelsen og af, hvor tæt og homogent partiklerne er pakket.

- 5 Den mekaniske styrke, resistensen over for kemiske angreb, frost-resistensen og hårdheden bliver større, jo større tætheden er, og jo mindre partikelstørrelsen er. Men når man former en genstand ved at deformere en pulvermasse, er det desto vanskeligere at arbejde med en høj partikelkoncentration, jo finere pulveret er, fordi overflade-
- 10 kræfter, der forhindrer, at partiklerne glider i forhold til hinanden, bliver desto større, jo finere pulveret er. Dette er især udtalt for vandige suspensioner af Portland cement, hvor de opløste salte gør det vanskeligt at eliminere overfladespænding. Det er derfor normalt vanskeligt at arrangere Portland cement-partikler i vand i tæt pak-
- 15 ning, når Portland cement-partiklerne er alt for fine.

- Pulverfinheden f.eks. i bindemidler baseret på Portland cement svarer sædvanligvis til en specifik overflade på ca. $3000 - 5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (i sjældne tilfælde op til $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$), og pulverkonzentrationen i den vandige suspension svarer normalt til et vand/cement vægtforhold på
- 20 $0,7 - 0,4$ (for meget stærk beton ned til $0,3$). Væsentligt finere cement - som teoretisk skulle give bedre egenskaber - er vanskelig at blande og støbe, især i pastaer med høj cementkoncentration, og meget tætte pastaer (lavt vand/cement-forhold) baseret på meget grov cement er ikke fordelagtige på grund af den grove struktur og den
- 25 langsomme hydratisering.

- Et af de vigtigste aspekter af den foreliggende opfindelse er at forbedre pulver-baserede bindemidler (især bindemidler baseret på Portland cement) ved at tilsætte pulvere, der er en eller flere størrelses-
- 30 ordener finere end bindemiddelpulveret (for at danne basis for en homogen og tæt partikelpakning og en yderst finporøs struktur) og sikre et meget homogent partikelarrangement og en høj partikelkoncentration (lavt vand/cement-forhold) ved at tilsætte store mængder af overfladeaktive dispergeringsmidler.

- Dette gør det bl.a. muligt at opnå bindemidler, som er væsentligt
- 35 stærkere, meget tættere, mere holdbare og især langt bedre egnede

til fiksering af armeringslegemer såsom fibre og stænger end de umodificerede bindemidler. Det er også muligt at forme genstande, der omfatter sådanne bindemiddelmatricer, i et område med lav spændingspåvirkning og uden nogen udveksling af materiale med omgivelserne, således som det fremgår af det følgende.

De følgende fire punkter angiver kort nogle af den foreliggende opfindelses grundlæggende principper:

1. Opfindelsen anvender kendt partikelgeometristrategi på fine partikelsystemer, som er 1 - 2 størrelsesordener (tierpotenser) finere end de Portland cement-holdige partikelsystemer, hvori det hidtil har været muligt at anvende principperne. I overensstemmelse med den foreliggende opfindelse anvendes disse principper især på vandige suspensioner af Portland cement og ultrafine partikler, som er 1 - 2 størrelsesordener mindre end cementpartiklerne.
2. Dette er opnået ved en dosering af dispergeringsmidler (typisk 1 - 4 vægtprocent af et betonsuperplastificeringsmiddel, beregnet som tørstof på basis af cement + ultrafine partikler), der er op til én størrelsesorden større end doseringen i den kendte teknik.
3. I materialet ifølge den foreliggende opfindelse er styrken og holdbarheden væsentligt forøget. Herudover er den mekaniske fiksering af armeringslegemer, f.eks. fine inkorporerede fibre, endnu mere forøget end styrken, idet forøgelsen er én eller flere størrelsesordener. Dette skyldes, at de dimensioner for ruhed og bølgekonfigurationen på armeringslegemerne, som er nødvendige til opnåelse af "mekanisk fastlåsning" af armeringslegemerne i matricen, er nedsat med 1 - 2 størrelsesordener. Dette åbner mulighed for "mekanisk fastlåsning" af fibre, der er én til to størrelsesordener finere end hidtil.
4. Materialerne ifølge den foreliggende opfindelse kan formes fra en masse med plastisk til lavviskos konsistens ved simpel forskydningsdeformation uden udveksling af materiale med omgivelserne, hvilket betyder, at ingen væske skal fjernes eller trykkes ud af massen under dannelsen af den tætte struktur. Dette gør det muligt at frem-

stille produkter af høj kvalitet og med meget mere kompliceret form og større størrelse end hidtil - og gør det muligt at opnå forankring af komponenter, især alle former for armeringslegemer, der ikke tilfredsstillende (eller slet ikke) kan anvendes i tilsvarende matricer af høj kvalitet fremstillet på traditionel måde. Dette aspekt af den foreliggende opfindelse åbner også mulighed for nye og mere fordelagtige produktionsteknikker for kendte genstande.

Den foreliggende opfindelse er derfor baseret på opdagelsen af muligheden for at opnå tæt eller homogen pakning i disse yderst små partikelsystemer, især på en "nænsom" måde i modsætning til den kendte højtrykspulverkomprimering, der, for systemer baseret på Portland cement, var den eneste mulige metode til at opnå sådanne strukturer. Dette giver mulighed for en lang række hidtil ukendte produkter og fremgangsmåder ikke kun inden for cement-fremstillingen, men også inden for mange andre beslægtede eller ikke-beslægtede områder såsom keramik og pulvermetallurgi.

Et aspekt af opfindelsen angår en formet genstand, der indeholder en sammenhængende matrix, hvilken matrix omfatter

A) uorganiske faste partikler af en størrelse på fra 50 Å til 0,5 μm , eller en sammenhængende struktur dannet ud fra sådanne partikler, og

B) faste partikler med en størrelse på 0,5 - 100 μm , og som er mindst én størrelsesorden større end de respektive partikler nævnt under A), eller en sammenhængende struktur dannet ud fra sådanne partikler,

og eventuelt

C) yderligere legemer, som er forskellige fra de respektive legemer B, og som har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partiklerne A),

- hvilken genstand er ejendommelig ved, at partiklerne B) er tæt pak-
kede, idet den tætte pakning er i det væsentlige en pakning svarende
til den, der kan opnås ved nænsom mekanisk påvirkning på et system
af geometrisk ens formede store partikler, hvor låsende overflade-
5 kræfter ikke har nogen væsentlig virkning, at partiklerne A), even-
tuelt i form af en sammenhængende struktur, som er dannet deraf, er
homogent fordelt i rummet mellem partiklerne B), og at der er an-
vendt et i det pågældende system effektivt overfladeaktivt disperge-
ringsmiddel i en mængde, der er tilstrækkelig til i systemet at sikre
10 den homogene fordeling af partiklerne A, således fx i et system, hvor
partiklerne A er silicastøv-partikler med et specifikt overfladeareal på
ca. $250.000 \text{ cm}^2/\text{g}$, og partiklerne B er Portland cement-partikler,
typisk i en mængde på 1-4%, beregnet på den samlede vægt af Port-
land cement og silicastøv.
- 15 Opfindelsen angår især sådanne formede genstande af den ovenfor
anførte art, for hvilke den formede genstand ikke er valgt blandt
gruppen bestående af in situ-støbte oliebohulvægge; kanaludfyld-
ninger; revneudfyldninger; ark, plader og tagsten af tyndvægget
plan eller korrugeret form; anti-korrosionsbeskyttelsesdæklag påført
20 på stål- og betonlegemer; ledninger; rør; elektrisk isolerende lege-
mer; afskærmning mod radioaktiv stråling; og beholdere, i hvilket
tilfælde følgende forbehold er gældende:
- 1) når yderligere legemer C ikke er til stede eller er til stede og
består af sand og/eller sten, er mindst 20 vægtprocent af partik-
25 lerne B Portland cement, og
 - 2) når partiklerne B ikke har en molekylestruktur, der er for-
skellig fra molekylestrukturen hos partiklerne A, er den formede
genstand valgt blandt gruppen bestående af genstande fremstillet
ved formning i et område med lav spænding på mindre end 5
30 kg/cm^2 , fortrinsvis mindre end $100 \text{ g}/\text{cm}^2$, genstande med mindst
én dimension på mindst én meter og et mindste tværsnit på mindst
 $0,1 \text{ m}^2$, og genstande med en kompleks form, som ikke tillader, at
genstanden dannes ved pulverkomprimering.

- I nærværende beskrivelse betegner udtrykket "partikler A" uorganiske faste partikler af en størrelse på fra 50 Å til 0,5 μm , og udtrykket "partikler B" betegner faste partikler med en størrelse på fra 0,5 til 100 μm , som er mindst én størrelsesorden større end de respektive
- 5 partikler A. Udtrykket "formet genstand" betegner enhver formet struktur, der indeholder en matrix som angivet ovenfor, og omfatter sådanne specielle former for genstande som f.eks. vejbelægnings, revneudfyldninger, overtræk på rør, etc., som ikke altid sættes i forbindelse med udtrykket "genstand".
- 10 Tæt pakning domineret af partiklernes geometri (uden indflydelse fra overfladekræfter) er blevet behandlet verden over i den litteratur, der behandler partikelteknologi inden for forskellige områder, f.eks. i Particulate Technology, Clyde Orr Jr., 1966, The MacMillan Company, New York, og Principles of Particulate Mechanics, Brown and Ric-
- 15 hards, 1970, Pergamon Press. Det er karakteristisk, at pakning af partikelsystemer, hvor overfladekræfter er ubetydelige, er uafhængig af den absolutte partikelstørrelse og kun afhængig af partiklernes form, den relative størrelsesfordeling og den mekaniske måde, hvorpå partiklerne er anbragt. Dette betyder, at ensartet pakning af lige
- 20 store kugleformede partikler resulterer i den samme volumenfraktion af indhold af fast stof (f.eks. 0,52 for kubisk pakning og 0,74 for hexagonal pakning), uanset kuglernes absolutte størrelse. Pakningens tæthed er stærkt påvirket af den relative partikelstørrelsesfordeling, dvs. forholdet mellem de forskellige partikelstørrelser. Således be-
- 25 retter Brown og Richards (loc.cit.) om klassiske forsøg med binære pakninger af kugleformede partikler med forskellige størrelsesforhold, hvor volumenfraktionen af indhold af faste stoffer stiger fra ca. 0,63 for pakning af hver af de individuelle partikelstørrelsesfraktioner til ca. 0,70 for en blanding af store og små partikler med et størrelses-
- 30 forhold på 3,4:1 og til 0,84 for en blanding af store og små partikler i et størrelsesforhold på 16:1. Pakningens tæthed er også stærkt påvirket af den mekaniske komprimeringsmetode. Simpel trykkomprimering vil normalt ikke føre til særlig tæt pakning af partikelsystemer, hvori partiklerne bevarer deres geometriske identitet (dvs. ikke
- 35 knuses eller deformeres væsentligt). Normalt opnås tættere pakning ved forskydningsdeformation, gentagen forskydningsdeformation eller

balanceret vibration, alt sammen under påvirkning af et lille normalt tryk for at sikre, at den gentagne deformation til sidst resulterer i en mere tæt struktur. Det er derfor ikke muligt at angive tæt pakning udtrykt i én entydig kvantitet. Den "tætte pakning", der omtales i nærværende beskrivelse, skal forstås som i det væsentlige en sådan tæt pakning, som ville kunne opnås ved nænsom mekanisk påvirkning på et system af geometrisk ens formede store partikler, hvor låsende overfladekræfter ikke har nogen væsentlig virkning. (End ikke en sådan tæt pakning er helt ideel; det ideelle forudsætter individuel placering af hver partikel.)

Den sammenhængende struktur af matricen i de ovenfor definerede genstande ifølge opfindelsen kan skyldes, at de homogent arrangerede eller tæt pakkede partikler A er kombineret med hinanden under dannelse af en sammenhængende struktur, eller at de ovennævnte faste partikler B er kombineret med hinanden under dannelse af en sammenhængende struktur, eller at både de ultrafine partikler A og partiklerne B i de formede genstande hver er kombineret med hinanden under dannelse af sammenhængende strukturer, og/eller at partikler A er kombineret med partikler B under dannelse af den sammenhængende struktur. I henhold til den foreliggende opfindelse kan partiklerne B være partikler, som hærder ved partiel opløsning i en væske, kemisk reaktion i den opløste fase og udfældning af et reaktionsprodukt, og partiklerne A kan også være partikler, som hærder ved partiel opløsning i en væske, kemisk reaktion i opløsningen og udfældning af et reaktionsprodukt. I en særlig udførelsesform er partiklerne A partikler, som viser en væsentlig lavere reaktivitet end partiklerne B, eller i det væsentlige ingen reaktivitet. Kombinationen mellem partiklerne A eller mellem partiklerne B eller mellem partiklerne A og/eller partiklerne B kan være af en hvilken som helst karakter, der resulterer i en sammenhængende struktur. I systemer, der omfatter cementpartikler som partikler B og silicastøvparkler (som defineret nedenfor) som partikler A, skyldes dannelsen af den sammenhængende struktur partiel opløsning af de faste partikler i den vandige suspension, hvoraf genstandene er fremstillet, kemisk reaktion i opløsningen og udfældning af et reaktionsprodukt, hvorhos silicastøvet er mindre reaktivt i denne henseende end cement. I denne

forbindelse skal det bemærkes, at afhængig af partiklerne A's og B's identitet kan også andre mekanismer, der forårsager sammenhæng, have været ansvarlige for matrixens sammenhængende struktur, såsom f.eks. smeltning, sintring etc. Den ovennævnte kemiske reaktion kan
5 finde sted mellem partiklerne A og deres opløste bestanddele, eller mellem partiklerne B og deres opløste bestanddele, eller mellem partiklerne A og B eller mellem bestanddele af partiklerne A og partiklerne B.

Formede genstande indeholdende en matrix med en i det væsentlige
10 sammenhængende struktur, der omfatter homogent arrangerede eller tæt pakkede partikler A sammen med tæt pakkede partikler B, kunne i den kendte teknik kun fremstilles ved komprimering i et område med høj spændingspåvirkning, typisk ved højtrykspulverkomprimering. Selv om det i pulverkomprimeringsteknikkerne kan have været muligt
15 at opnå en kombination af de to systemer, der omfatter homogent arrangerede eller tæt pakkede partikler A og tæt pakkede partikler B, ville dette have medført knusning af de større partikler under komprimeringsprocessen til dannelse af mindre partikler og følgelig have betydet, at de større partikler og de mindre partikler ville have
20 identisk molekylestruktur.

Således omfatter en gruppe af formede genstande ifølge opfindelsen især formede genstande, der er fremstillet ved formning i et område med lav spændingspåvirkning på mindre end 5 kg/cm^2 , fortrinsvis mindre end 100 g/cm^2 , og som har en sammenhængende matrix inde-
25 holdende homogent arrangerede eller tæt pakkede partikler A, eller en sammenhængende struktur dannet ud fra sådanne homogent arrangerede eller tæt pakkede partikler A, og tæt pakkede partikler B. En anden klasse af formede genstande ifølge opfindelsen med homogent arrangement af partikler A mellem tæt pakkede partikler B består af
30 genstande, der har en tilsvarende tæt pakning mellem partiklerne B og mindst én dimension på mindst 1 m og et mindste tværsnit på mindst $0,1 \text{ m}^2$. Sådanne genstande antages ikke før den foreliggende opfindelse at være blevet fremstillet i praksis ved højtrykspulverkomprimeringsteknik. En anden måde til at udtrykke den nye genstand,
35 der kun er muliggjort gennem den foreliggende opfindelse, er, at

genstanden har en kompleks form, der ikke gør det muligt at fremstille den ved pulverkomprimering. Når partiklerne B har en molekylestruktur, der er forskellig fra partiklerne A, hvilket ofte vil være tilfældet i praksis, har sådanne strukturer, som ellers passer til
5 ovennævnte definition, ikke hidtil kunnet fremstilles uanset deres størrelse eller form.

Et meget interessant aspekt af den foreliggende opfindelse er, at det er muligt at etablere strukturer af ovennævnte typer med i sig selv svage partikler og i sig selv svage yderligere bestanddele, der ville
10 have mistet deres geometriske identitet (ville være blevet knust eller drastisk deformeret) ved behandling ifølge den kendte teknik i et område med høj spændingspåvirkning. Dette muliggør etablering af tætte strukturer med materialer, der ikke tidligere har kunnet anvendes hertil. Interessante udførelsesformer for opfindelsen udgøres af
15 formede genstande, hvor en del af partiklerne B i sig selv er svage partikler af en sådan styrke og stivhed, at de i væsentlig grad ville blive deformeret eller knust under tryk, der er større end 5 kg/cm^2 påført en pulvermasse bestående af partiklerne, hvilke partikler har bibeholdt deres geometriske identitet under formningsprocessen, og
20 formede genstande, hvor partiklerne A i sig selv er svage partikler af en sådan styrke og stivhed, at de i væsentlig grad ville blive deformeret eller knust under tryk, der er større end 5 kg/cm^2 påført en pulvermasse bestående af partiklerne, hvilke partikler har bibeholdt deres geometriske identitet under formningsprocessen.

25 Således består en foretrukken udførelsesform for formede genstande ifølge opfindelsen i genstande, hvor partiklerne A er tæt pakket, eller hvor den sammenhængende struktur A er dannet ud fra sådanne tæt pakkede partikler A. Interessante udførelsesformer ifølge opfindelsen er formede genstande som defineret ovenfor, som indeholder
30 yderligere legemer C, der har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partiklerne A, idet disse yderligere legemer er legemer af et fast stof, en gas eller en væske. Disse legemer C kan være valgt blandt gruppen bestående af kompakt-formede legemer, pladeformede legemer og aflange legemer. De yderligere
35 legemer C kan således være valgt blandt gruppen bestående af sand,

sten, polystyrenlegemer, herunder polystyrenkugler, ekspanderet ler, hule glaslegemer, herunder hule glaskugler, ekspanderet skiferler, naturligt let tilslagsmateriale, gasbobler, metalstænger, herunder stålstænger, fibre, herunder metalfibre såsom stålfibre, plastfibre, 5 Kevlar-fibre, glasfibre, asbestfibre, cellulosefibre, mineralske fibre, højtemperaturfibre, whiskers, herunder uorganiske ikke-metalliske whiskers såsom grafit og Al_2O_3 -whiskers og metalliske whiskers såsom jernwhiskers.

I en særlig udførelsesform i henhold til den foreliggende opfindelse er 10 de yderligere legemer C i sig selv svage faste legemer af en sådan styrke og stivhed, at de i det væsentlige ville blive deformeret eller knust under tryk, der er større end 5 kg/cm^2 påført en pulvermasse bestående af partiklerne, hvilke partikler har bibeholdt deres geometriske identitet under formningsprocessen. I en yderligere udførelses- 15 form er de yderligere legemer C tæt pakkede.

I de fleste tilfælde kan der opnås de mest værdifulde styrkeegenskaber, når både partiklerne A og partiklerne B er tæt pakkede. Den situation, hvor både partiklerne A og partiklerne B er tæt pakkede, er illustreret i fig. 1, som viser principperne i det geometriske arrangement, der omfatter tæt pakning i frisk pasta bestående af Portland cement-partikler og ultrafine partikler mellem Portland cement-partiklerne. Ved forsøg med mørtel, fiberarmeret pasta og beton baseret på denne hidtil ukendte matrix blev Portland cement-partiklerne (gennemsnitlig dimension $10 \mu\text{m}$) arrangeret i en tæt pakning 20 svarende til en volumenfraktion af cement (volumen af Portland cement divideret med det totale volumen) på 0,43 - 0,52. Hvis almindelig cementpasta - der ikke indeholder ultrafine partikler - var blevet arrangeret i den samme tætte pakning, ville det svare til et vand/-cement vægtforhold på 0,42 - 0,30. Dette ville normalt hævdes at 25 være tæt pakket. I det nye materiale ifølge opfindelsen er det nu muligt at inkorporere yderligere op til 50 volumenprocent af ultrafine faste partikler i rummene mellem cementpartiklerne. Det inkorporerede faste stof består af ret tæt pakkede, yderst fine kugleformede silica-partikler med en gennemsnitsdiameter på $0,1 \mu\text{m}$ og en specifik overflade på ca. $250.000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Den totale volumenfraktion af fast stof i 35

matricen bestående af cement plus silicastøv var 0,64 - 0,70. Vægtforholdet mellem vand og fast stof var 0,188 - 0,133.

- Den mængde af silicastøv, der sikrer tæt pakning af silicastøvparklerne, afhænger af kornstørrelsesfordelingen hos silicastøvet og, i et stort omfang, af det rum, der er til stede mellem de tæt pakkede partikler B. Således vil godt graderet Portland cement indeholdende ekstra 30% fine kugleformede flyveaskepartikler, når dette system er tæt pakket, efterlade et meget mindre hulrum til silicastøvet, end tilsvarende tæt pakket cement, hvor kornene er af ens størrelse. I systemer, hvor partiklerne B overvejende er Portland cement, vil tæt pakning af silicastøv højst sandsynligt svare til silicastøvvolumener på fra 15 til 50 volumenprocent af partiklerne A + partiklerne B. Lignende betragtninger gør sig gældende for systemer, der indeholder andre typer af partikler A og B.
- 15 I nedenstående beskrivelse og krav betegner udtrykkene "ultrafine silicapartikler" eller "silicastøv" SiO_2 -holdige partikler med en specifik overflade på ca. 50.000 - 2.000.000 cm^2/g , især ca. 250.000 cm^2/g . Et sådant produkt produceres som et biprodukt ved fremstillingen af metallisk silicium i elektriske ovne og indeholder partikler med en partikelstørrelse på fra ca. 50 Å til ca. 0,5 μm , typisk i området fra ca. 200 Å til ca. 0,5 μm .

- Det aspekt af den foreliggende opfindelse, der omfatter tæt pakning af yderst fine pulvere, er, f.eks., blevet realiseret i beton (eksempel 1), mørtel (eksempel 3 og 9), og tynde ekstruderede plader med en armering af plastfibre (eksempel 2). I alle disse tilfælde var bindemiddelmatricen fremstillet ud fra Portland cement (specifik overflade ca. 2400 - 4400 cm^2/g) og ultrafint kugleformet silicastøv (specifik overflade 250.000 cm^2/g) arrangeret i en yderst tæt pakning (et vægtforhold mellem vand og pulver på henholdsvis 0,18 og 0,13) ved, at der som dispergeringsmiddel er anvendt en ekstremt stor mængde af et betonsuperplastificeringsmiddel (1 - 4 vægtprocent, især 2 - 3 vægtprocent, af superplastificeringstørstof, beregnet på basis af cement plus silicastøv).

Betonen er fremstillet ud fra en letflydende masse og har en høj styrke (trykstyrken af vand-hærdede, våde, cylindriske prøveemner med en diameter på 10 cm og en højde på 20 cm var 124,6 MPa efter 28 dage og 146,2 MPa efter 169 dage). Styrken er 20% højere end de

5 højeste tilsvarende styrkeværdier for beton fremstillet og støbt på normal måde, herunder også ved anvendelse af superplastificerende tilsætningsstoffer (jfr. eksempel 1). Trykstyrken for mørtel fremstillet ud fra en let flydende masse og hærdet i vand i 4 dage ved ca. 60°C var 179 MPa, målt ved forsøg på våde prøveemner med en diameter på

10 10 cm og en højde på 20 cm (jfr. eksempel 9).

I overensstemmelse hermed kan Portland cement-baserede genstande ifølge den foreliggende opfindelse også defineres ved at referere til matricens enestående forøgede trykstyrke i sammenligning med den kendte teknik. Udtrykt på denne måde - ved hjælp af trykstyrke-

15 værdier, der er rimelige i betragtning af de forsøg, der er omtalt i eksemplerne - angår den foreliggende opfindelse også en formet genstand som defineret i krav 1 eller 2, der på sin side indeholder et Portland cement-baseret bindemiddel og eventuelt yderligere uorganiske legemer af kompakt form såsom sand eller sten, hvilken gen-

20 stand har en trykstyrke på mere end

130 MPa, målt på et prøveemne med en diameter på 10 cm og en højde på 20 cm, når matricen er beton, defineret ved, at det største af de kompakt-formede legemer er større end 4 mm,

150 MPa, målt på et prøveemne med en diameter på 3 cm og en

25 højde på 6 cm, når matricen er mørtel, defineret ved at det største af de yderligere kompakt-formede legemer er mellem 4 mm og 0,1 mm,

200 MPa, målt på et prøveemne med en diameter på 1 cm og en højde på 2 cm, når matricen er en pasta, defineret ved at det

30 største af de yderligere kompakt-formede legemer er mindre end 0,1 mm.

Den fremstilling af et tæt materiale, hvor en del af partiklerne B er svage partikler, der bibeholder deres geometriske identitet under formningsprocessen, der er muliggjort ved den foreliggende opfindelse, er af særlig interesse f.eks. i det tilfælde, hvor en del af partiklerne B består af ikke-knust flyveaske fra kraftværker, da sådanne partikler har en gunstig kugleform; flyveaske indeholder en betydelig mængde svage, hule partikler af kugleform, der giver ønskelige flydeegenskaber for støbemassen, men som sandsynligvis vil knuses under traditionel højtrykskomprimering. Mørtel fremstillet ved nænsom formning i henhold til den foreliggende opfindelse og indeholdende Portland cement, kugleformede kraftværkflyveaskepartikler og silica-støv er illustreret i eksempel 9. Flyveaskemørtelens trykstyrke var 160 MPa.

Eksempel 2 illustrerer fremstillingen af plastfiberarmerede plader med den hidtil ukendte matrix. Disse plader opførte sig på overraskende måde derved, at de, bortset fra at være meget stærke (bøjningsstyrke under trækpåvirkning ca. 25 MPa), var seje, hvilket er en yderst ønskelig egenskab. Sejheden er især forbavsende i betragtning af, at fibrene var meget korte (6 mm polypropylenfibre), og at mængden af fibre var moderat (2 vægtprocent). At det meget stærke bindemiddel, som i sig selv er skørt, blev gjort sejt med den ovennævnte armering, viser, at materialet ifølge den foreliggende opfindelse giver i det mindste én størrelsesorden bedre fiksering af fine plastfibre end almindelige cementmatricer, og scanning- elektronmikroskopiske undersøgelser gør det sandsynligt, at det nye materiale opfører sig på denne måde, da det nye materiale forekommer yderst tæt selv ved store forstørrelser. Dette ses af fig. 5, som er en tegning udført på basis af et scanning-elektronmikroskopisk fotografi af en 30 μ m tyk polypropylenfiber forankret i cement-silica-matricen ifølge den foreliggende opfindelse (jfr. eksempel 2). Det vil bemærkes, at matricen er yderst tæt sammenlignet med almindelige cementmatricer og er tæt pakket mod fiberoverfladen.

Den meget tætte matrix, der opnås med Portland cement og de ultra-fine silicapartikler i tæt pakning udviser således enestående evne til at fikse fine fibre (fibre med tværsnitdimensioner på mindre end 50

µm), da den muliggør dannelse af en lokal kileeffekt, der ikke findes i almindelig cementpasta, som har en temmelig åben struktur i mikroskopisk målestok.

- Den hidtil ukendte matrix giver også en betydelig bedre fiksering af grovere armering, f.eks. af stål i jernbeton. Dette illustreres i eksempel 10, hvor modstanden mod udtræk af meget glatte 6 mm stålstænger støbt ind i cement-silicamørtelen til en dybde af 60 mm var 70% af stålets effektive spænding, og udtrækningsarbejdet var 8 - 10 gange større end det tilsvarende udtrækningsarbejde i en reference-mørtel med en trykstyrke (38 MPa) på ca. en fjerdedel til en femtedel af trykstyrken i mørtelen ifølge den foreliggende opfindelse (179 MPa). Det arbejde, der medgår til at trække de glatte stålstænger ud i dette forsøg, er således øget relativt mere end trykstyrken.

- 15 Dette åbner nye aspekter inden for jernbeton, som vil blive diskuteret nærmere i det følgende.

- Tæt pakning af fine partikelsystemer var kendt, f.eks. i forbindelse med kolloid silica, der har været anvendt til f.eks. belægninger. Det har også været kendt at opnå meget tætte materialer ved brug af sådanne ultrafine materialer sammen med materialer af en finhed, der svarer til Portland cement, men med en gunstigere kolloid-fysisk opførsel end Portland cement. Det var således kendt fra britisk patentskrift nr. 1.320.733 at fremstille hydraulisk hærdende ildfaste materialer omfattende hydraulisk aluminiumholdigt cement samt fine partikler med en partikelstørrelse på mindre end 1 µm formet ved anvendelse af deflokkuleringsmidler til opnåelse af ildfaste materialer af høj kvalitet. Disse materialer blev fremstillet under anvendelse af et relativt højt forhold mellem vand og cement + fint pulver (0,7 - 1,0), og materialets styrke før opvarmning til 1350 - 1600°C blev ikke væsentligt forbedret, idet det styrkeniveau, der blev opnået, 40 MPa, var lavt sammenlignet med den styrke, der opnås ifølge principperne i den foreliggende opfindelse. Det var også kendt at fremstille sådanne ildfaste materialer baseret på aluminiumholdig cement og MgO, men med meget større styrke, ved at kombinere partikler af aluminatcement med ultrafine partikler arrangeret i en tæt pakning. Således

- beskriver USA-patent nr. 4.111.711 brugen af natriumtripolyphosphat som dispergeringsmiddel til fremstilling af et bindemiddel indeholdende 25 vægtprocent aluminiumholdig slagge med en partikelstørrelse på fra 5 til 50 μm , 38 vægtprocent glasagtig silica med en partikelstørrelse
- 5 på fra 100 Å til 0,1 μm , og 37 vægtprocent Fontainebleau-sand med en partikelstørrelse på 5 μm , hvor forholdet mellem vand og pulver er så lavt som 0,175. Mørtelen, der blev fremstillet ud fra denne blanding, viste en trykstyrke efter 20 dage på 120 MPa (forsøgsbetingelserne og prøvernes dimensioner er ikke nævnt). De materialer, der er nævnt i
- 10 US patent nr. 4.111.711, synes imidlertid ikke at vise den afgørende homogene fordeling af partiklerne A, ej heller synes de at vise den flydende blandings særlige opførsel med homogent fordelte partikler A, der er karakteristisk for materialerne ifølge opfindelsen. Det var ikke kendt at opnå tætte strukturer med homogent fordelte partikler
- 15 A, som er karakteristiske i henhold til den foreliggende opfindelse, i systemer baseret på Portland cement, idet de sædvanlige dispergeringsmidler, f.eks. natriumtripolyphosphat, ikke er effektive i Portland cement-vand-silica systemer, sådan som det er blevet vist i en række forsøg, der er beskrevet nedenfor i eksempel 7.
- 20 Ved anvendelsen af ekstraordinært store doser af et effektivt dispergeringsmiddel såsom et betonsuperplastificeringsmiddel i overensstemmelse med den foreliggende opfindelses principper er disse vanskeligheder blevet overvundet for Portland cement-silica-vand-systemer, hvilket gør det muligt at udnytte de ovennævnte principper med eks-
- 25 tremt tæt eller homogen pakning af ultrafine partikler og tæt pakning af partikler, som er én størrelsesorden større, i forbindelse med alle produkter, som nutildags fremstilles ud fra Portland cement-holdige matricer såsom jernbeton, fiberarmeret beton og mørtel, fibercementtagbeklædninger såsom asbestcementtagbeklædninger, overdæknings-
- 30 plader, udfyldningsmørtler, etc., og til fremstilling af genstande, som nutildags fremstilles med dyrere materialer såsom stål, keramiske materialer og plastmaterialer.

Endvidere har det i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse vist sig, at der ved udnyttelsen af homogene og eventuelt tætte ultra-

35 fine partikelsystemer på den ovenfor beskrevne måde kan opnås nye

teknologiske fordele i forbindelse med formningen af genstande og i forbindelse med armeringen af genstande, og disse erkendelser vedrører ikke blot Portland cement-baserede materialer, men helt generelt andre tætte systemer. I overensstemmelse med de nævnte definitioner for opfindelsens aspekter omfatter hidtil ukendte formede genstande, som er tilvejebragt ved den foreliggende opfindelse, således ikke blot genstande indeholdende Portland cement-baserede bindemiddelmatricer. I nærværende sammenhæng skal udtrykket "baseret på Portland cement" eller "Portland cement-baseret" betegne bindemiddelsystemer, hvori partiklerne B omfatter mindst 20 vægtprocent Portland cement-partikler. De gennem den foreliggende opfindelse opnåede forbedringer med hensyn til tilgængelige formningsteknologier, der undgår anvendelsen af et overskud af vand, og som vil blive beskrevet mere detaljeret i det følgende, åbner desuden mulighed for en mere effektiv og vellykket fremstilling af visse formede genstande, for hvilke det ikke tidligere har været forudset, at de kunne fremstilles med matricer af homogent arrangerede eller tæt pakkede ultrafine partikelsystemer. I denne henseende omfatter hidtil ukendte formede genstande ifølge den foreliggende opfindelse også sådanne formede genstande som in situ-støbte olieborhulvægge; kanaludfyldninger, såsom i forspændt beton; revneudfyldninger, såsom i minedrift eller bygningsarbejder; ark, plader og tagsten af tyndvægget plan eller korrogeret form, især til anvendelse i eller på bygninger; og anti-korrosions-beskyttelsesdæklag påført på stål- og betonlegemer, hvorhos alle disse hidtil ukendte genstande kan fremstilles med store fordele, både med hensyn til produktionsmetoden og med hensyn til slutproduktets egenskaber, under anvendelse af de teknologier, som er blevet tilvejebragt i forbindelse med den foreliggende opfindelse.

Med hensyn til inkorporering af ultrafine silicastøvpartikler i cement-baserede bindemidler beskrev allerede en artikel fra 1952 i "Betonen", nr. 2, april 1952, bind 17 (udgivet af Norsk Cementforening), "SiO₂-støv som cement-tilsætninger", anvendelsen af op til 30% silicastøv med en finhed på 0,3 µm i cement. En væsentlig forøgelse af styrken af betonen blev konstateret efter inkorporering af dette pulver. Der anvendtes imidlertid et meget højt forhold mellem vand og cement + silica, dvs. 0,5 - 1, hvilket betyder, at hverken silicastøvpartiklerne

eller cementpartiklerne var tæt pakkede i de færdige strukturer, og styrkeniveauet var 53 MPa efter 350 dage, hvilket er meget lavere end i strukturerne i henhold til den foreliggende opfindelse.

5 Tysk fremlæggelsesskrift nr. 2.730.943 beskriver anvendelsen af silicastøv sammen med Portland cement med lavt aluminatindhold (et aluminatindhold på mindre end 5 vægtprocent) som cementbundne
matricer og angiver, at sådanne materials holdbarhed er forøget på grund silicaens kemiske reaktivitet. Patentskriftet beskriver f.eks. en beton med ca. 60 kg silicastøv af 300 kg cement plus additiver med et
10 vægtforhold mellem vand og cement på 0,45, hvilket svarer til et vand/(cement + silica)-forhold på 0,38, og en 28 dages trykstyrke på 85 MPa (i modsætning til et forhold mellem vand og cement + ultrafine partikler på ca. 0,20 - 0,14 og en trykstyrke på mindst 130 MPa for beton og mindst 150 MPa for mørtel i henhold til den foreliggende op-
15 findelse). Fremlæggelsesskriftet beskriver anvendelsen af betonsuperplastificeringsmidler i mængder, hvis øvre grænse ville falde sammen med den ovennævnte ekstremt høje tilsætning deraf, som anvendes i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse, men fremlæggelsesskriftet angiver ikke nogen ønskelighed af at kombinere sådanne høje
20 mængder superplastificeringsmiddel med de lave vand/ (cement + ultrafine partikler)-forhold, der er nødvendige for at opnå de strukturer, der er kritiske for de effekter, der opnås ved den foreliggende opfindelse.

25 Tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.708.004 og den hertil i det væsentlige svarende danske patentansøgning nr. 5831/76 indeholder udførelseseksempler, hvor cement og silicastøv blandes med vand sammen med en ringe mængde dispergeringsmiddel til opnåelse af en fast pasta, for hvilken der er angivet trykstyrker. De oplysninger, der er givet i offentliggørelsesskriftet angående mængden af dispergeringsmiddel og blandetid, viser, at der ikke har været tale om homogen fordeling af de ultrafine partikler, hvilket også fremgår af de
30 lave trykstyrker, der er opnået.

Britisk patentskrift nr. 1.495.811 beskriver kombinationer af cement, ultrafint silica og dispergeringsmidler til fremstilling af artikler med

glatte overflader og et godt udseende. Patentbeskrivelsen angiver ikke det kritiske træk, som består i, at der er tæt pakning imellem partiklerne af cementstørrelse, hvilket er afgørende for den foreliggende opfindelse.

- 5 Østrigsk patentskrift nr. 312.490 beskriver anvendelsen af SiO_2 -rigt ultrafint materiale med en specifik overflade på $15\text{--}30 \text{ m}^2/\text{g}$ og med sfæriske partikler med en diameter under $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ (silicastøv af samme type som anvendt i eksemplerne i den foreliggende opfindelse) i cementblandinger med additiver. Beskrivelsen angiver ikke anvendelsen
- 10 af en kombination af cement, silicastøv og additiver til opnåelse af den tætte pakning af cementen, som er essentiel ifølge den foreliggende opfindelse. Der gives ingen oplysninger angående tæthed eller vandbehov, men de styrkeværdier, der anføres i patentbeskrivelsen, indicerer, at tæt pakning med homogen fordeling af de ultrafine
- 15 partikler ikke er blevet opnået.

- I "The Processing of Fresh Concrete" af H.H. Bache (Proceedings from the RILEM Seminar on Fresh Concrete 22-24 March, 1973 at the University of Leeds, fortryk udgivet af Betonlaboratoriet, Karlstrup, Danmark, 19. september 1973, BFL Internal Report No. 313, s. 23-24)
- 20 er det vist, at tæt pakning svarende til partiklernes geometri kræver, at overfladekræfternes låsende effekt overvindes, enten ved 1) anvendelsen af meget groft pulver, 2) højt sammenpresningstryk eller 3) effektivt overfladeaktivt middel. Det var kendt, at overfladeaktive kræfter spiller en vigtig rolle i forbindelse med pakningen af cement-
- 25 pulver, både i tør tilstand og i vandigt medium. Det var også kendt, at det ved anvendelse af betonsuperplastificeringsmidler er muligt at overvinde overfladekræfternes låsende indvirkning for vandig cement i vandige opløsninger. Det er også tidligere blevet foreslået at anvende
- 30 fint cement i kombination med partikelspring til opnåelse af et forbedret tæt cementsystem, og opfinderne af den foreliggende opfindelse har forudsagt et sådant system muliggjort ved anvendelse af betonsuperplastificeringsmidler (side 59 i den ovennævnte publikation "The Processing of Fresh Concrete"). Dette er yderligere blevet uddybet i
- 35 tilsætningsstoffers effekt for flydning og komprimering af frisk be-

ton", forelæsning 18. januar 1978, publikation "Flydebeton", publikation 2:1978, Dansk Betonforening, oktober 1978). Endelig er tæt pakning under anvendelse af superplastificeringsmidler blevet diskuteret i Nordisk Betong, Tidsskrift för Nordiska Betongförbundet, 5 3-1978, s. 54. Alle de sidstnævnte publikationer angår generelle geometriske principper vedrørende pakning af cementsystemer under anvendelse af superplastificeringsmidler, men de hverken beskriver eller antyder de fordele med hensyn til styrkeforøgelse og materialernes opførsel, som opnås ved homogent at inkorporere ultrafine partikler A (med en partikelstørrelse på højst 0,5 μm) mellem tæt pakkede 10 partikler B, således som det er essentielt for den foreliggende opfindelse.

Japansk offentliggjort patentansøgning nr. 49-125428, offentliggjort 30. november 1974 (ansøgningsnr. 48-38075), beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af højstyrkebeton ved tilsætning af 2-30 vægtdele 15 pozzolanisk materiale (som kan være den samme slags ultrafint silica, som anvendes i nærværende beskrivelses eksempler) pr. 100 vægtdele cement og yderligere tilsætning af calciumsulfat i en mængde på 2-6 vægtdele pr. vægtdel aluminiumoxidkomponent i det pozzolaniske 20 materiale, støbning på sædvanlig måde og hærkning ved høj temperatur eller under højt tryk ved høj temperatur til opnåelse af en reaktion mellem pozzolan/calciumsulfatmaterialet og calciumhydrat til dannelse af cementgel eller ettringit. Patentansøgningens beskrivelse beskriver anvendelsen af meget store mængder af et betonsuperplastificeringsmiddel, men de data, der anføres i beskrivelsen, tyder 25 ikke på, at der er opnået homogent arrangement af de ultrafine partikler.

USA-patentskrift nr. 3.880.664 angår en fremgangsmåde til ekstrusion af asbestcementblandinger og angiver, at det ved iblanding af ultrafint silica kan undgås at tilsætte organiske additiver. Patentskriftet 30 beskriver ikke tæt pakning af cementpartiklerne eller homogen fordeling af de ultrafine silicapartikler.

Tysk fremlæggelsesskrift nr. 2.054.569 angår en fremgangsmåde til fremstilling af dekorationsbeton, hvor der tilsættes højst 10% af et

vanduopløseligt kiselsyremateriale, som fx kan være et materiale med samme store overflade, som er karakteristisk for partiklerne A i henhold til den foreliggende opfindelse. Fremlæggelsesskriftet beskriver ikke tæt pakning mellem cementpartiklerne, men angiver

5 tværtimod, at der skal anvendes større vand/cementforhold end ved sædvanlige dekorationsbetonblandinger.

USA-patentskrift nr. 3.676.541 angår en fremgangsmåde til fremstilling af mørtel- eller betonrør ved centrifugalstøbning; det anvendte cementmateriale indeholder et salt af β -naphthalensulfonsyre-formal-

10 dehyd-kondensat. Det anføres, at der inkorporeres fint siliciumdioxid, men dette fine siliciumdioxid er dog ikke finere, end at det er af samme størrelsesorden som cementen.

USA-patentskrift nr. 3.082.106 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af mørtel og beton, hvor man foretager vibration og blanding

15 på særlig måde til opnåelse af en mobil cementblanding. Det beskrives, at der kan indføres kolloidt siliciumdioxid i vandet, men patentskriftet beskriver eller antyder ikke noget om tæt pakning mellem cementpartiklerne; de vandmængder, der anvendes, gør det klart, at der ikke er tale om tæt pakning, og de anførte trykstyrker for materialerne er også langt under de styrkeforhold, der opnås under

20 udnyttelse af den foreliggende opfindelse.

Svensk patentansøgning nr. 7609611-4 angår en fremgangsmåde til fremstilling af ekspansive cementholdige pastaer, mørteler og betoner med høj styrke. I visse af eksemplerne tilsættes der en ekspanderende komposition, der indeholder brændt kalk, amorft siliciumdioxid med

25 en specifik overflade på $15 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ og en polymer, der virker som dispergeringsmiddel. Ansøgningen beskriver ikke tæt pakning mellem cementpartiklerne eller homogen fordeling af det amorfte siliciumdioxid, og de styrkeresultater, der er opnået, viser, at der ikke

30 har været tale om homogen fordeling af de ultrafine partikler.

Dansk patentansøgning nr. 288/79, hvis prioritetsdato er 25. oktober 1978, beskriver fremstillingen af et fiberarmeret cementprodukt ved Hatschek-metoden. I henhold til den pågældende beskrivelse anvendes

der glasfibre i stedet for asbestfibre og et ultrafint partikelformet materiale til sikring af, at glasfibrene, ved samtidig anvendelse af en polyelektrolyt, kan fordeles i cementmassen og derved regulere den hastighed, hvormed vandet fjernes fra massen under fremstillingen.

- 5 Denne teknik er nærmest i modsætning til den foreliggende opfindelse, idet det ved Hatschek-metoden og anvendelsen af polyelektrolyt tilstræbes, at der opnås en åben, koagulerende struktur, som muliggør afvanding på Hatschek-anlægget. Polyelektrolyten tjener således til at fremkalde en kohæsiv flokkulering og dermed modvirke homogen
- 10 fordeling af de ultrafine partikler. Som det er forklaret nedenfor i nærværende beskrivelse, ville homogen fordeling af ultrafine partikler modvirke eller umuliggøre afvandingen i Hatschek-anlægget.

- De yderligere legemer C, som har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partiklerne A, kan i princippet være
- 15 legemer af et fast stof (således som det beskrives mere detaljeret i det følgende), en gas (såsom i gasbeton), eller en væske. Legemerne kan være kompakt-formede legemer (såsom sand, sten, gasbobler eller væskebobler), plade-formede (såsom glimmerpartikler) eller aflange (såsom fibre eller armeringsstænger eller -tove). På grund af mulig-
- 20 heden for at forme de pågældende artikler på en "nænsom" måde i et område med lav spænding, kan disse legemer, i modsætning til, hvad der sker i alle kendte sammenpresningsmetoder, der eventuelt ville kunne medføre tæt pakning i ultrafine partikelsystemer, i det væsentlige bibeholde deres geometriske identitet under formningen. I denne
- 25 sammenhæng skal bibeholdelse af geometrisk identitet angive, at de pågældende legemer ikke udsættes for nogen væsentlig knusning eller drastisk deformation. Et typisk eksempel er et fast legeme i form af en hul partikel eller en fiber, som ved pulverkomprimering eller anden behandling i et område med høj spænding ville blive knust eller
- 30 drastisk deformeret, men som i det område med meget lavere spænding, i hvilket genstandene ifølge opfindelsen kan formes, er i stand til at undgå en sådan nedbrydning.

- Eksempler på yderligere legemer C, der med fordel kan inkorporeres i genstandene ifølge opfindelsen, er sand, sten, polystyrenlegemer,
- 35 herunder polystyrenkugler, ekspanderet ler, hule glaslegemer, her-

under hule glaskugler, ekspanderet skiferler, perlit, naturligt let
tilslagsmateriale, gasbobler, metalstænger, herunder stålstænger,
fibre, herunder metalfibre såsom stålfibre, plastfibre, glasfibre,
Kevlar-fibre, asbestfibre, cellulosefibre, mineralske fibre, højtempera-
5 turfibre og "whiskers", herunder uorganiske ikke-metalliske whiskers
såsom grafitwhiskers og Al_2O_3 -whiskers og metalliske whiskers såsom
jernwhiskers, tunge komponenter såsom partikler af baryt eller bly
eller bly-holdigt mineral, og hydrogenrige komponenter såsom hule
vandfyldte partikler. Når genstandene ifølge opfindelsen indeholder
10 yderligere legemer C, kan det være attraktivt til opnåelse af optimal
styrke og stivhed eller til andre formål at opnå tæt pakning af de
yderligere legemer. Den let deformerbare (let flydende) matrix, der
er muliggjort ved den foreliggende opfindelse, muliggør et væsentlig
tættere arrangement af yderligere legemer, end det var muligt i den
15 kendte teknik.

Specielt inkorporeringen af fibre er af stor interesse på grund af
matricens enestående evne til at forankre fibre. I denne sammenhæng
skal det nævnes, at den meget tættere struktur i genstandene ifølge
opfindelsen vil føre til praktisk taget en isolering af fibre, som ellers
20 ville være udsat for kemiske angreb fra matricens bestanddele eller
fra omgivelserne. De fibre, som anvendes i genstandene ifølge op-
findelsen, kan være af en hvilken som helst konfiguration såsom
overhakkede enkeltfibre eller kontinuerlige fibre eller garn eller reb,
eller forgarn eller stabelfibre, eller fibernet eller -væv. Den bestemte
25 type og konfiguration af fiber vil afhænge af det bestemte anvendel-
sesområde, idet det generelle princip er, at jo større den formede
genstands dimensioner er, jo længere og grovere er de foretrukne
fibre.

Forbedringen af fikseringen af fine fibre gør det muligt at fabrikere
30 stærk forbedrede fiberkompositmaterialer baseret på, at der i materia-
let blandes en større mængde overhakkede fibre end i tilsvarende
materialer baseret på sædvanlige matricer. Til sikring af, at fiberen
arbejder godt i de kendte matricer, er det nødvendigt, at de over-
hakkede fibre har et vist (højt) forhold mellem længde og diameter,
35 det såkaldte aspektforhold. I normale matricer er det imidlertid van-

skeligt at iblande og anbringe fibre med store aspektforhold - med andre ord, jo mindre aspektforholdet er, jo lettere er det at inkorporere fibrene og arrangere dem på en egnet måde i den støbte matrix, og jo højere fiberrumfang kan der inkorporeres. Således har f.eks. 5 overhakkede polypropylenfibre med tværdimensioner på ca. 30 μm sædvanligvis en længde på 12 - 25 mm (aspektforhold over 500), når de anvendes som armering i sædvanlige cementmatricer. En meget bedre udnyttelse af den samme type fibre opnås i matricen ifølge opfindelsen, således som det er beskrevet i eksempel 2. I eksempel 2 10 er der opnået en særdeles gunstig fiksering og resulterende styrkeegenskaber, selv om fiberlængden kun var 6 mm. Ved matricen ifølge den foreliggende opfindelse synes det muligt at reducere længden af overhakkede fibre og, dermed, aspekt-forholdet, med en faktor på 10 eller mere (i sammenligning med overhakkede fibre med ideelle eller 15 rimelige aspektforhold til anvendelse i normale matricer), og derfor at udnytte dette reducerede aspektforhold til inkorporering af en større mængde fibre i kompositmaterialet og/eller sikre et bedre fiberarrangement i den støbte matrix.

De ovennævnte polypropylenfibre, der er anvendt i eksempel 2, kan 20 karakteriseres som polypropylenfibre med en trækstyrke på mindst 4000 kp/cm^2 , et elasticitetsmodul på mindst $7 - 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$ og en brudforlængelse på højst 8%. Sådanne fibre kan fremstilles ved at strække en polypropylenfilm i et forhold på mindst 1:15 til opnåelse af en filmtykkelse på 10 - 60 μm og fibrillere det strakte materiale ved 25 hjælp af en roterende nåle- eller knivvalse til opnåelse af fiberfilamenter på fra ca. 2 til ca. 35 dtex. Denne teknik er beskrevet i tysk patentansøgning nr. P 28 19 794.6.

Blandt de vigtigste genstande ifølge opfindelsen er sådanne, hvori partiklerne B omfatter mindst 50 vægtprocent Portland cement-partikler, især sådanne, hvor partiklerne B i det væsentlige består af 30 Portland cement-partikler. Disse meget vigtige arter af formede genstande (hvis styrke er illustreret i eksemplerne) vil typisk indeholde silicastøvpartikler i et volumen, som er ca. 5 - 50 volumenprocent, især 10 - 30 volumenprocent, af det samlede volumen af partiklerne A 35 og B, og vil typisk indeholde sand og sten som yderligere legemer C,

- således at der er tale om mørtel eller beton af ekstrem høj kvalitet med hensyn til mekanisk styrke, frostbestandighed, etc., og/eller fibre, især metalfibre, herunder stålfibre, mineralfibre, glasfibre, asbestfibre, højtemperaturfibre, kulfibre og organiske fibre, herunder
- 5 plastfibre såsom polyolefinfibre, fortrinsvis polypropylenfibre, til tilvejebringelse af fiberarmerede produkter med en enestående forankring af fibrene således som det er beskrevet ovenfor. Specielt med hensyn til fibre, som er udsat for kemisk nedbrydning, f.eks. glas-
- 10 fibre, der er udsat for nedbrydning under kraftigt alkaliske betingelser, er det en vigtig fordel ved den foreliggende opfindelse, at disse fibre både under materialets hærkning og i det færdige hærdede materiale bliver meget bedre beskyttet mod indflydelse fra omgivelserne, hvilket skyldes partiel opløsning af silicastøvet med resulterende
- 15 partiel neutralisation af de alkaliske omgivelser, samt den mikro-tætte "kappe" omkring fibrene, som udgøres af de ultrafine partikler og den sammenhængende struktur, der dannes deraf, hvilket bidrager meget væsentligt til statiske betingelser i glasfiberens omgivelser, hvorved man i det væsentlige undgår nogen migration af alkalisk materiale mod fiberen i den færdige hærdede matrix.
- 20 Når de formede genstande ifølge opfindelsen er af store dimensioner, er de fortrinsvis armeret med armeringsstål såsom bjælker eller stænger eller ståltråd eller fibre. Armeringerne i forspændte konstruktioner indeholdende matricen ifølge opfindelsen er særlig værdifulde. På grund af de nænsomme betingelser, under hvilke genstandene kan
- 25 formes, kan armeringslegemerne bibeholde deres geometriske identitet under formningsprocessen. En kombination, som udviser den ovenfor beskrevne matrix's struktur og armeringsstål, som har bibeholdt sin geometriske identitet under formningsprocessen, har næppe kunnet opnås i noget kendt system.
- 30 Med den kraftigt forøgede styrke hos bindemiddelmatricen og den stærkt forbedrede fiksering af fibre og stænger i matricen åbnes mulighed for fremstillingen af nye klasser af genstande og materialer på basis af armeret og fiber-armeret cement:

5 1) Skøre materialer med meget høj trækstyrke opnået ved at inkorporere fine fibre af høj kvalitet eller whiskers (fibre eller whiskers med høj trækstyrke og høj elasticitetsmodul, f.eks. glasfibre, kulfibre, asbest, Al_2O_3 -whiskers) i middelstor til stor volumenkoncentration i bindemiddelmatricen.

10 2) Halvskøre materialer med høj trækstyrke og relativt stor tøjningsevne, der fremstilles ved at inkorporere relativt fine fibre af høj kvalitet og med høj trækstyrke og relativt lavt elasticitetsmodul i middelstor til høj volumenkoncentration i bindemiddelmatricen (f.eks. polypropylenfibre med høj styrke og Kevlar fibre).

15 3) Forspændte armerede genstande af høj kvalitet, hvor kvaliteten først og fremmest er opnået ved at inkorporere et meget højere rumfang af stålstænger eller tråd af høj kvalitet end hvad der sædvanligvis anvendes (idet det rumfang armering, som kan anvendes, er direkte proportionalt med matricens trykstyrke) i en matrix af den nye art ifølge opfindelsen. I sædvanligt forspændt beton er rumfanget af forspændingsstål så lavt som 1 - 2%, beregnet på betonen.

20 Rumfanget af stål er begrænset af betonens trykstyrke. En forøgelse af trykstyrken med en faktor på 4 kunne f.eks. udnyttes fuldstændigt til at forspænde legemer til sikring af en 4 gange højere bøjestykke eller til reduktion af legemets højde til det halve. Sådanne legemer ville kræve et ikke urealistisk højt rumfang forspændingsstål (4 - 8%). Det ville også være muligt at
25 anvende det forbedrede matrixmateriale i forspændte genstande med meget mindre tværsnit end i traditionelle forspændte betongenstande, med tilsvarende anvendelse af finere forspændingsarmering (tynde tråde). På trods af den større specifikke overflade er trådene godt beskyttet i det nye tætte matrixmateriale, som
30 effektivt afskærmer trådene fra nogen indflydelse fra omgivelserne.

4) Genstande af armeret, ikke-forspændt beton, hvor matrixmaterialets forbedrede kvalitet først og fremmest udnyttes ved in-

korporering af stålstænger eller -tråde af meget højere trækstyrke end i sædvanligt jernbeton. Anvendelsen af en forøget mængde af en sædvanlig armering til udnyttelse af matrixens forøgede kvalitet ville i mange tilfælde kræve en urealistisk stor mængde armering. Armeringsstænger af høj kvalitet, som anvendes i sædvanlig beton, har en overflade, der er udformet således, at den sikrer armeringsstængerens forankring i betonen (deformerede stænger; kamstål; tentorstål, etc.). Sådanne stænger har en styrke på ikke over 900 MPa, og de har derfor ikke samme høje styrke som de bedste koldtrukne glatte stænger og tråde, der anvendes f.eks. i forspændt beton, som typisk har en styrke på 1800-2200 MPa. På den anden side sikrer glatte tråde og stænger ikke tilstrækkelig fiksering i sædvanlig beton. Den kraftigt forbedrede fiksering, der opnås i bindemiddelmatrixen i henhold til den foreliggende opfindelse, udgør en gunstig udnyttelse af de glatte ståltråde og -stænger med meget høj styrke som ikke-forspændt armering. På grund af de store spændinger, der fremkommer ved fuld udnyttelse af højkvalitetsstålet, og de tilsvarende revner, der vil fremkomme i betonen (således som i sædvanlig armeret beton) er det tilrådeligt især at udnytte den ovennævnte teknik i tynde legemer i kombination med fin armering til sikring af et revnemønster med mange finere fordelte tynde revner.

De nævnte armeringsmuligheder kan naturligvis kombineres på mange måder, f.eks. ved at fremstille et tyndt overtræk af halvskørt armeret materiale på et stort bærende emne eller ved at anvende ståltråd af høj kvalitet som sekundær armering (overvejende placeret vinkelret på hovedarmeringen) i store forspændte legemer.

I overensstemmelse med en udførelsesform ifølge opfindelsen udgør den ovenfor definerede matrix kun en del af genstandens samlede bindemiddelmatrix og er hovedsagelig arrangeret rundt om armeringsfibre eller stænger i genstanden. Matrixen kan således fx være en matrix af hærdet udfyldningsmørtel i efterspændt beton.

På grund af sin ekstreme tæthed og mekaniske styrke kan det materiale, som er gjort muligt med den foreliggende opfindelse, anvendes i

- en lang række genstande, eksempler på sådanne er en skive eller plade af tyndvægget, plan eller korrugeret form, f.eks. skiver eller plader af samme former som de kendte asbest-cementprodukter; en ledning; et rør; en ildfast foring (f.eks. anbragt som en komplet foring) eller en komponent af ildfast foring (f.eks. en byggesten for en indfast foring), et beskyttelsesovertræk (f.eks. til beskyttelse af andre materialer mod kemiske påvirkninger) såsom et billigt beskyttelsesovertræk påført på stål, f.eks. stålrør eller -ledninger, eller på almindelige betonprodukter til at give betonprodukter en ædel overflade, som er stærk og slidbestandig, og som virker som forsegling mod indflydelse fra omgivelserne; beskyttende overtræk på murværk, fortove og veje, der udnytter de samme gunstige egenskaber hos det nye materiale, og beskyttelsesovertræk på tagplader eller tagsten, eller på beholdere; et tagbelægningsmateriale såsom en tagplade eller en tagsten; et elektrisk isolerende legeme; en afskærmning mod radioaktiv stråling til beskyttelse mod radioaktiv virkning (til reaktorkonstruktioner på basis af radioaktivitet, etc.), en havbunds-konstruktion til anvendelse på dybt vand; en beholder; en olieborerhulvæg, der er støbt in situ, eller et bærende element i konstruktioner, hvor materialets enestående styrkeegenskaber og dets modstandsdygtighed over for klimatiske påvirkninger udnyttes, f.eks. en bjælke, en skal eller en søjle, typisk som armeret beton, specielt som forspændt beton. Særlige udførelsesformer for sådanne genstande er genstande, hvor matrixen er fiberarmeret.
- 25 Havbunds konstruktioner til dybvandsanvendelse, f.eks. runde beholdere, der skal modstå meget store hydrostatiske tryk, kræver beton af høj styrke og bestandig og lav permeabilitet.
- "Polymers in concrete", ACI Publication SP-40-1973, s. 119-148, angiver modelforsøg på små (diameter ca. 40 cm) kugleformede skaller fremstillet af høj kvalitetsbeton, der er polymerimprægneret, til dybvandsanvendelse. Fuld imprægnering blev opnået ved en kompliceret tørrings-vakuumsudgasning-tryk-metode, som i praksis er begrænset til emner af små størrelser. Med materialerne og fremgangsmåderne ifølge den foreliggende opfindelse er det nu muligt at fremstille sådanne strukturer i stor målestok (flere meter i diameter) med materiale af lignende høj kvalitet ved en simpel fabriktionsmetode.

Medens tæt pakning i det ultrafine partikelsystem er behandlet ovenfor, har det også ifølge opfindelsen vist sig, at der kan opnås særdeles gode styrkeegenskaber med tæt pakkede Portland cement-partikler og ultrafine partikler af silicastøv, som er homogent arrangeret i rummet mellem cementpartiklerne, men i en mindre mængde end svarende til tæt pakning. Et sådant system omfattende tæt pakkede Portland cement-partikler eller partikler af Portland cement + yderligere partikler af lignende størrelse, og homogent arrangerede ultrafine partikler i rummet mellem de tæt pakkede partikler, formodes at være hidtil ukendt og har vist sig at kunne opnås ved den her beskrevne nye teknologi, der bl.a. omfatter anvendelsen af ekstreme mængder dispergeringsmiddel, jvf. eksempel 5, hvor der er opnået fortrinlige mekaniske styrkeegenskaber i systemer, hvor de ultrafine partikler var til stede i homogen fordeling i en tæt pakket cementmatrix, men i mængder, der er mindre end svarende til tæt pakning af de ultrafine partikler. I nærværende sammenhæng omfatter opfindelsen systemer, hvor mængden af homogent arrangeret ultrafint silicastøv er så lavt som ned til 0,1 vægtprocent, da selv små mængder godt fordelt silica har en gunstig indvirkning, der viser sig ved en høj hældning på styrke/silicastøvindhold-kurven ved lavt silica-indhold. Betingelsen for opnåelse af denne effekt med disse meget små silicastøvmængder er, at det system, hvoraf strukturen fremstilles, er superplastificeret, dvs. indeholder et dispergeringsmiddel, som gør massen let flydende i et område med lav spænding på mindre end 5 kg/cm², typisk mindre end 100 g/cm². Selv om det var kendt at fremstille visse tætte materialer med ultrafine partikler (silicastøv) og pulver af cementfinhed, men med mindre problematisk kolloid opførsel end Portland cement, jvf. det ovennævnte USA patentskrift nr. 4.111.711, var det ikke kendt at anvende de forbedrede egenskaber hos disse materialer til opnåelse af forskellige meget vigtige teknologiske fremskridt som f.eks. en forbedret fiksering af fibre, en bedre formning af et meget tæt højporøst materiale (cellebeton), eller til forspændte konstruktioner, etc.

Foruden dette omfatter andre aspekter af opfindelsen fremgangsmåder, som muliggør fremstillingen af genstande, der ikke kunne fremstilles i den kendte teknik, og metoder, som muliggør fremstilling af gen-

stande af kendt struktur på en lettere måde end ved de kendte metoder.

Ved at indføre ultrafine partikler i rummet mellem tæt pakkede partikler, f.eks. silicapartikler med et specifikt overfladeareal på 250.000 cm^2/g i rummet mellem cementpartikler med en diameter på ca. 5 μm , opnås en struktur, der viser forøget modstandsdygtighed over for indre massetransport i form af fluidumtransport (gas eller væske) mellem partiklerne og over for massediffusion i porevæsken.

I forbindelse med formning af cement-silica-vand-suspensioner er indre væsketransport i det friske materiale af afgørende betydning. Modstanden mod viskos strømning i systemer af partikler af ens geometri varierer omvendt proportionalt med kvadratet på partikeldiameteren.

Dette betyder, at tiden for en given væsketransport under en given trykgradient i to geometrisk ens partikel-væske-systemer med et partikelstørrelsesforhold på 1:50 er 2500 gange højere i det finkornede system end i et system med partikler, der er 50 gange så store.

En lignende effekt opnås ved at fylde porevolumenet mellem store partikler med ultrafine partikler, da det er tværsnitsdimensionerne i de resulterende kanaler mellem partiklerne, som overvejende er ansvarlige for modstanden mod strømningen.

Disse forhold er velkendte, og det er også kendt at reducere den indre væsketransport i cement/vand-systemer ved at indføre såkaldte "fortykkelsesmidler" i vandet i form af ultrafine partikler eller polymerer såsom Methocell.

På grund af låsende overfladekræfters dominerende effekt vil det imidlertid normalt ikke være muligt at kombinere anvendelse af 1) meget tæt cementpakning og 2) ultrafine partikler i en let flydende vandig suspension.

Dette er imidlertid muligt med en ekstremt høj dosering af et dispergeringsmiddel, f.eks. et superplastificeringsmiddel. Der kan således fremstilles let flydende cementpasta, mørtel og beton med tæt pakkede cementpartikler og indeholdende 10 - 30 rumfangsprocent silicastøv, beregnet på cement + silicastøv, med vand/cement + silica-forhold på 0,15 - 0,20 efter vægt.

Dette fører til en lang række fordele i forhold til de kendte metoder:

1. Fremstilling af superfluidiserede cementprodukter uden bleeding.

I den kendte fremstilling af højkvalitetsbeton og -mørtel, hvor der anvendes relativt høje doser superplastificeringsmiddel, kan der fås en letflydende masse med et lavt vand/cement-forhold (f.eks. 0,25). Massen hældes i forme, hvor den komprimeres under indflydelse af tyngdekraften og eventuelt også ved mekanisk vibrering. Under denne proces vil imidlertid de tungere partikler af cement, sand og sten have tilbøjelighed til at anbringe sig selv i en endnu tættere pakning, medens vand migrerer opad, den såkaldte bleeding.

Ved sådanne kendte systemer med en meget effektiv cementdispergering, der er opnået ved anvendelse af relativt høje doser superplastificeringsmiddel, iagttages derfor normalt en udpræget bleeding på trods af det lave vand/cement-forhold - især hvis processen ledsages af vibrering. Dette fænomen kan f.eks. være kritisk ved støbningen af betonveje med superplastificeret beton, da bleedingen fører til en overfladeslam med højt vandindhold og derfor til en vejoverflade, der har en ringere kvalitet end det tilsigtede slidlag. Intern væske separation er også kritisk ved støbningen af armeret beton med superplastificeringsmiddel. Væskeudskillelsen kan føre til bleeding på armeringens underside, hvilket reducerer armeringens fiksering og reducerer beskyttelsen mod kemiske angreb.

Når der i overensstemmelse med den foreliggende opfindelses principper indføres ultrafine partikler, f.eks. 5 - 15% silicastøv med den ovennævnte partikelstørrelse, mellem de tæt pakkede cementpartikler, og når der anvendes en høj dosis af superplastificeringsmiddel, opnås

en drastisk forsinkelse af bleedingsprocessen, teoretisk svarende til 100 - 1000 gange lavere vandbevægelse. I praksis betyder dette, at bleedingen er undgået, når det tages i betragtning, at den kemiske strukturdannende proces normalt begynder at udvikle sig meget hurtigere.

Med andre ord, ved udnyttelse af ovennævnte princip ifølge opfindelsen med kombination af en høj dosis superplastificeringsmiddel med silicastøv bliver det muligt i praksis at fremstille superfluidiceret højkvalitetsbeton, -mørtel og -cementpasta uden bleeding. Dette er af særlig interesse i forbindelse med forspændte konstruktioner, hvor de ovennævnte principper kan anvendes til fremstilling af ikke-bleedende letflydende højkvalitetsinjektionsmørtel (udfyldningsmørtel), der giver ekstremt god beskyttelse af den forspændte armering og sikrer en ekstremt god mekanisk fiksering, jvf. den mere detaljerede diskussion af dette aspekt i det følgende.

2. Fremstilling af cementprodukter af høj kvalitet i et område med lav spænding og uden væsketransport til omgivelserne.

Ved fremstillingen af visse cementprodukter, f.eks. asbestcementplader, er den for tiden anvendte kendte teknik enten en slipstøbnings-teknik (hvor overskud af væske presses ud fra en vandig opslæmning gennem filtre, jvf. Magnani-processen, hvor presningen etableres via et vakuum-system) eller en højtryksekstrusion af fugtigt pulver (hvor der er tilsat et traditionelt fortykningsmiddel (Methocell) til undgåelse af den ellers næppe undgåelige indre væsketransport ved udmundingen og den deraf følgende blokering af systemet på grund af indbyrdes låsning mellem partiklerne).

I henhold til et aspekt af den foreliggende opfindelse bliver det muligt at fremstille sådanne materialer i et område med lav spænding ved simpel valsning eller ekstrudering uden væskeudveksling med omgivelserne, når der inkorporeres en stor mængde superplastificeringsmiddel i massen sammen med ultrafine partikler.

Selvom det nok kunne synes muligt at anvende tilsvarende valsnings- eller ekstruderingsprocesser til cementmaterialer med store mængder af superplastificeringsmiddel, men uden den samtidige anvendelse af ultrafine partikler, som er karakteristisk for dette aspekt af den foreliggende opfindelse, ville sådanne materialer - selv om de kunne gøres letflydende med et lavt vand/pulverforhold (men ikke helt så lavt som ved anvendelse af ultrafine, godt dispergerede partikler) - på grund af cementpartiklernes store størrelse udvise en kraftig tilbøjelighed til lokal vandudpresning i de belastede zoner, såsom ved valserne eller ved ekstruderudmundingen, hvilket ville føre til blokering af partiklerne. Dette er blevet iagttaget i praksis ved forsøg med en laboratorieekstruder med superplastificeret finkornet cement og med superplastificeret almindeligt cement + en tilsætning af fint fillermateriale, som var finere end cementen, men væsentlig grovere end det ovennævnte ultrafine silicastøv. I begge tilfælde havde materialet en sandagtig optræden og kunne ikke ekstruderes på grund af blokering.

Med et ultrafint silicapulver inkorporeret i det superplastificerede cementsystem i overensstemmelse med den foreliggende opfindelses principper forsinkes en sådan udstødning af vand med en faktor af størrelsesordenen 100 - 1000 (beregnet ud fra teoretiske betragtninger). Udseendet af cement-silicamaterialet indeholdende en stor mængde superplastificeringsmiddel er sejt-viskøst og sammenhængende under valsningen, medens tilsvarende superplastificerede produkter uden det ultrafine silicapulver typisk fremtræder som friktionsmaterialer med tilbøjelighed til lokal vandudpresning med resulterende partikelblokering under valsning eller ekstrudering.

3. Fremstilling af letflydende materialer med høj indre sammenhæng.

Letflydende superplastificerede cementmaterialer indeholdende ultrafine silicapartikler udgør et aspekt af den foreliggende opfindelse og udviser meget bedre indre sammenhæng end tilsvarende superplastificerede letflydende cementmaterialer uden ultrafine silicapartikler. Det formodes, at dette skyldes, at den lokale væsketransport, der bidrager til adskillelse, er drastisk reduceret i materialerne med de ultrafine silicapartikler.

På denne måde opnås mange fordele. F.eks. forbedres de eksisterende muligheder for at fremstille undervandsbeton ved simpel udhældning af den friske beton i vandet ganske betydeligt.

5 Fremgangsmåden er kendt i sig selv og specielt udviklet i forbindelse med superplastificerende additiver (uden ultrafint pulver). Med ultrafint, godt dispergeret silicapulver i overensstemmelse med den foreliggende opfindelses principper er fremgangsmåden nu meget mere attraktiv og har tilsvarende forøgende potentielle anvendelsesområder.

10 Modstandsdygtigheden mod indre væsketransport forøges med tætheden af pakningen af de ultrafine partikler i rummet mellem de grove partikler. Det forventes således, at fluidiserede pulvermaterialer bestående af veldispergeret Portland cement ($s = 4000 \text{ cm}^2/\text{g}$) og silicastøv ($s = 250.000 \text{ cm}^2/\text{g}$) vil vise væsentlig bedre indre sammenhæng, højere modstandsdygtighed overfor indre væskestrømning og
15 bleeding og bedre bearbejdelighed ved valsning og ekstrudering med 20 - 40 volumenprocent silicastøv end med 5 - 10%. De hidtil vundne erfaringer tyder imidlertid på, at selv meget små mængder ultrafint silicastøv (typisk 1 - 5%) inkorporeret mellem tæt pakkede partikler B, især tæt pakkede Portland cement-strukturer, kan have en ud-
20 præget forbedrende effekt sammenlignet med tilsvarende materialer uden silicastøv.

Andre vigtige aspekter af den foreliggende opfindelse er kanal- og revneudfyldningsmaterialer af hærdet udfyldningsmørtel.

25 Udfyldningsmørtel består normalt af cement og vand, sædvanligvis med tilsætningsstoffer til forbedring af egenskaberne. De to hovedformål med at mørteludfylde kanaler i efterspændte betonlegemer er at hindre korrosion af trådene og etablere en binding med det forspændte stål og betonen. De vigtigste egenskaber hos den udfyldningsmørtel, der skal pumpes ind i kanalerne, er fluiditet og vandretention
30 (ringe bleeding).

Fluiditeten er i det væsentlige en funktion af vand/cement-forholdet. Når vandindholdet reduceres, opnås der en stivere, mindre flydende

blanding, og denne effekt er meget udpræget ved lave vand/cement-forhold. Almindeligvis ligger vand/cement-forholdet hos god udfyldningsmørtel mellem 0,35 og 0,50. Der findes forskellige additiver såsom dispergeringsmidler, som forbedrer fluiditeten for et givet vand/cement-forhold, eller, alternativt, reducerer det vand/cement-forhold, der kræves til opnåelse af en given fluiditet, men deres effekt på andre egenskaber hos mørtelen, især bleedingen, begrænser ofte deres anvendelse.

Før udfyldningsmørtel hærder, kan vand skilles fra blandingen af den grund, at de faste partikler er tungere end vandet. Dette er, hvad der ofte betegnes "bleeding". Dette kan bl.a. føre til uønskelige vandlommer på undersiden af det forspændte stål. Blødningen tiltager med tiltagende vand/cement-forhold og med tiltagende mængde af dispergeringsmiddel (således viser f.eks. en flydende cementpasta med et så lavt vand/cement-forhold som 0,25, opnået med en høj dosis betonsuperplastificeringsmiddel, udpræget bleeding på trods af det meget lave vand/cement-forhold). Der findes antibleedingsadditiver, som giver en thixotrop blanding, der praktisk taget ikke udviser bleeding. Ingen af dem har imidlertid hidtil været forenelige med en kombination af høj fluiditet og et meget lavt vand/cement-forhold. Endvidere er de fleste af disse additiver baseret på en celluloseether, som reducerer styrken og retarderer hærkningstiden. Med udfyldningsmørtel i henhold til den foreliggende opfindelse (f.eks. en cement-silica-Mighty-mørtel med et forhold mellem vand og cement + silica på 0,15 - 0,18) opnås følgende:

- 1) En meget tættere og stærkere mørtel end hidtil med kraftigt forbedret fiksering af forspændingsstålet (sandsynligvis svarende til en faktor på 4 - 10, jvf. eksempel 10) og beskyttelse af stålet mod korrosion,
- 2) hvilken mørtel på trods af det ekstremt lave vand/pulver-forhold er letflydende og egnet til at pumpes ind i og udfylde kanalerne med praktisk taget ingen bleeding, idet additiverne (ultrafine uorganiske partikler såsom silicastøv og et betonsuperplastificeringsmiddel) ikke har nogen skadelig indvirkning på mørtelens hærkning, men tværtimod

3) fører til en meget stor tidlig styrke.

- Endelig er hydratiseringskrympningen for cementpasta med vand/pulver-forhold 0,15 - 0,20 væsentligt mindre end for pastaer med vand/-cement-forhold på 0,35 - 0,50. Dette betyder, at de ekspanderings-
- 5 additiver, som ofte anvendes i udfyldningsmørtler til kompensering for krympningen, kan være helt uundværlige.

- Udfyldningsmørtel til injektion i kanaler i forbindelse med efterspændt beton indeholder normalt ikke grovere partikler (sand), da dette ville hindre massens flydning. Udfyldningsmørtel i henhold til den forelig-
- 10 gende opfindelse kan, ligesom konventionel udfyldningsmørtel, være uden noget indhold af sand eller andre tilsatte legemer. Den kraftigt forbedrede sammenhæng hos den flydende masse ifølge opfindelsen praktisk taget uden bleeding gør det imidlertid muligt at indføre sand i mørtlen, hvorved opnås en endnu stivere hærdet struktur, under
- 15 bibeholdelse af en letflydende mørtel. Dette er blevet vist i et forsøg (eksempel 11), hvor flydende sammenhængende cement-silica-mørtel indeholdende sand op til 4 mm let blev hældt i et ca. 2,5 m langt, meget snævert rør (diameter 18 mm), overvejende ved indvirkning af tyngdekraften og derved dannede en meget tæt struktur.
- 20 På helt samme måde gør opfindelsen det muligt at fremstille væsentligt forbedret for-pakket beton (hvor rummet mellem de for-placerede sten fyldes med en flydende mørtel). Den forbedring, der opnås ved den ikke-blødende, meget letflydende mørtel ifølge opfindelsen kan anvendes både ved tørstøbning og ved undervandsstøbning.
- 25 Opfindelsen angår også et hidtil ukendt kompositmateriale til fremstilling af de ovenfor anførte genstande, hvilket kompositmateriale indeholder

A) uorganiske faste partikler af en størrelse på 50 Å til 0,5 μm og

- 30 B) faste partikler med en størrelse af størrelsesordenen 0,5 - 100 μm , hvilke partikler er mindst én størrelsesorden større end de tilsvarende partikler nævnt under A),

en væske,

et overfladeaktivt dispergeringsmiddel,

og eventuelt

- 5 C) yderligere legemer, som er forskellige fra de respektive legemer B, og som har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partiklerne A,

- og hvilket kompositmateriale er ejendommeligt ved, at partiklerne B er tæt pakkede i kompositmaterialet, idet den tætte pakning er i det væsentlige en pakning svarende til den, der kan opnås ved nænsom
10 mekanisk påvirkning på et system af geometrisk ens formede store partikler, hvor låsende overfladekræfter ikke har nogen væsentlig virkning, at partiklerne A er homogent fordelt i rummet mellem partiklerne B, at mængden af væske i det væsentlige svarer til den mængde, som er nødvendig til udfyldning af rummet mellem partiklerne A og B, og at dispergeringsmidlet er et i det pågældende system effektivt overfladeaktivt dispergeringsmiddel, der anvendes i en mængde, som er tilstrækkelig til i det pågældende system at sikre den
15 homogene fordeling af partiklerne A, og til at meddele kompositmaterialet en flydende til plastisk konsistens i et område med lav spænding på mindre end 5 kg/cm^2 , fortrinsvis mindre end 100 g/cm^2 .
20

- Det vil forstås, at selv om mængden af overfladeaktivt dispergeringsmiddel ovenfor er defineret ved angivelse af de betingelser, der skal opfyldes, for at mængden vil være tilstrækkelig til at dispergere partiklerne i et område med lav spænding (hvilket, udtrykt på en anden
25 måde, indikerer anvendelsen af en ekstremt stor mængde af det overfladeaktive dispergeringsmiddel), betyder dette ikke, at kompositmaterialet nødvendigvis anvendes i et område med lav spænding; det kan også anvendes i et område med højere spænding.

- Genstande med tæt pakkede superfine partikler fås ud fra et kompositmateriale af den ovenfor angivne type, hvor partiklerne A er til
30 stede i et rumfang, der i det væsentlige svarer til tæt pakning til

udfyldning af rummet mellem partiklerne B, når disse er tæt pakket. Det overfladeaktive dispergeringsmiddel er da til stede i en mængde, som er tilstrækkelig til at muliggøre tæt pakning af partiklerne A i et område med lav spænding på mindre end 5 kg/cm^2 , fortrinsvis mindre end 100 g/cm^2 , og den ideelle mængde af dispergeringsmidlet er en mængde, som i det væsentlige svarer til den mængde, der fuldstændigt vil optage overfladen af partiklerne A. Fig. 2 viser ultrafine silicapartikler dækket med et lag af et dispergeringsmiddel, et såkaldt superplastificeringsmiddel "Mighty", hvis sammensætning er beskrevet nedenfor. Hvis det antages, at superplastificeringsmidlet absorberes i et ensartet lag på overfladen af silicakuglerne, er den beregnede tykkelse, med reference til ansøgernes egne forsøg, 25 - 41 Å, svarende til et rumfang på 14 - 23% af kuglernes rumfang. Det skal bemærkes, at et overskud af dispergeringsmidlet i forhold til den mængde, der fuldstændigt vil optage de ultrafine partiklers overflade, ikke vil være fordelagtigt og vil optage for meget plads i kompositmaterialet.

En hvilken som helst type dispergeringsmiddel, især betonsuperplastificeringsmiddel, som i tilstrækkelig mængde vil dispergere systemet i et område med lav spænding, kan anvendes til den foreliggende opfindelses formål. Den betonsuperplastificeringsmiddeltype, der er blevet anvendt i de forsøg, som er beskrevet i eksemplerne til opnåelse af de yderst værdifulde resultater i Portland cement-baserede systemer, er af den type, der omfatter alkali- og jordalkalimetalsalte, især et natrium- eller calciumsalt af et højt kondenseret naphthalen-sulfonsyre/ formaldehyd-kondensat, af hvilket typisk mere end 70 vægtprocent består af molekyler indeholdende 7 eller flere naphthalen-kerner. Et kommercielt produkt af denne type går under betegnelsen "Mighty" og fabrikeres af Kao Soap Company, Ltd., Tokyo, Japan. I de Portland cement-baserede silicastøv-holdige kompositmaterialer ifølge opfindelsen anvendes denne type betonsuperplastificeringsmiddel fortrinsvis i den høje mængde af 1 - 4 vægtprocent, især 2 - 4 vægtprocent, baseret på den samlede vægt af Portland cementen og silicastøvet.

Kompositmaterialer af denne type vil ofte indeholde yderligere fine partikler af hensigtsmæssig størrelse og størrelsesfordeling sammen med Portland cement-partiklerne, f.eks. fint sand, flyveaske og fint kridt, til opnåelse af endnu tættere binære strukturer dannet af partiklerne B i overensstemmelse med de ovenfor beskrevne principper.

Både med hensyn til dets enestående formnings- og bearbejdningsegenskaber, der er beskrevet ovenfor og illustreret mere detaljeret i eksemplerne, og med hensyn til dets evne til nænsomt at fiksere og derpå, i den færdige formede tilstand, yderst effektivt at mikro-låse eller mikro-indkapsle alle inkorporerede yderligere legemer, viser kompositmaterialet ifølge opfindelsen enestående fordelagtige egenskaber, som ikke tidligere er blevet beskrevet eller antydnet for noget materiale, og disse hidtil ukendte og særdeles nyttige kompositmaterialer udgør derfor vigtige aspekter af den foreliggende opfindelse.

Særlig interessante hidtil ukendte kompositmaterialer ifølge opfindelsen er Portland cement-baserede eller ikke Portland cement-baserede materialer, der som yderligere legemer indeholder legemer valgt blandt gruppen bestående af polystyrenlegemer, herunder polystyrenkugler, ekspanderet ler, hule glaslegemer, herunder hule glaskugler, ekspanderet skiferler, perlit, naturligt let tilslag, gasbobler, fibre, herunder metal fibre såsom stålfibre, plastfibre, glasfibre, Kevlar-fibre, asbestfibre, cellulosefibre, mineral fibre, højtemperaturfibre og whiskers, herunder uorganiske ikke-metalliske whiskers såsom grafit-whiskers og Al_2O_3 -whiskers og metalliske whiskers såsom jernwhiskers, tunge komponenter såsom baryt eller bly eller bly-holdigt mineral og hydrogenrige komponenter såsom hule vand-fyldte partikler. Når kompositmaterialet er Portland cement-baseret, dvs. indeholder mindst 20 vægtprocent Portland cement-partikler som partikler B, vil sand og/eller sten som eneste yderligere legemer føre til vigtige nye mørtel- og betonkompositmaterialer.

I overensstemmelse med et særligt aspekt af den foreliggende opfindelse pakkes og forsendes kompositmaterialet som et tørt pulver, idet tilsætningen af væske, typisk vand, udføres på brugsstedet. I dette

tilfælde er dispergeringsmidlet til stede i tør tilstand i kompositmaterialiet. Denne type kompositmateriale ifølge opfindelsen frembyder den fordel, at det kan afvejes nøjagtigt og blandes af producenten, idet den endelige bruger blot tilsætter den foreskrevne mængde væske og udfører den tilbageværende blanding i overensstemmelse med forskrifterne, f.eks. på den måde, der er beskrevet i eksempel 11.

Dette aspekt angår et kompositmateriale til fremstilling af en formet genstand, hvilket kompositmateriale består af

10 A) uorganiske faste partikler med en størrelse på fra 50 Å til 0,5 μm og

B) faste partikler med en størrelse af størrelsesordenen 0,5-100 μm , hvilke partikler er mindst én størrelsesorden større end de respektive partikler nævnt under A),

et overfladeaktivt dispergeringsmiddel,

15 og eventuelt

C) yderligere legemer, som er forskellige fra de respektive legemer B, og som har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partikler A,

og hvilket kompositmateriale er ejendommeligt ved, at mængden af partikler B i det væsentlige svarer til tæt pakning deraf i kompositmaterialiet, idet den tætte pakning er i det væsentlige en pakning svarende til den, der kan opnås ved nænsom mekanisk påvirkning på et system af geometrisk ens formede store partikler, hvor låsende overfladekræfter ikke har nogen væsentlig virkning, med homogent pakkede partikler A i rummet mellem partiklerne B, og at dispergeringsmidlet er et i det pågældende system effektivt overfladeaktivt dispergeringsmiddel, der anvendes i en mængde, som er tilstrækkelig til at sikre den homogene fordeling af partiklerne A og til at give kompositmaterialiet en flydende til plastisk konsistens i et område med lav spænding på mindre end 5 kg/cm^2 , fortrinsvis mindre end 100

g/cm^2 , når en væskemængde, som i det væsentlige svarer til den mængde, der er nødvendig til at udfylde rummene mellem partiklerne A og B, er blevet tilsat.

- 5 Opfindelsen angår især sådanne kompositmaterialer af de ovenfor anførte arter, for hvilke det gælder, at når yderligere legemer C ikke er til stede eller er til stede og består af sand og/eller sten, er mindst 20 vægtprocent af partiklerne B Portland cement-partikler.

- 10 I henhold til en særlig udførelsesform for opfindelsen indeholder kompositmaterialet, hvad enten det indeholder væske eller ej, partiklerne A i et rumfang, der i det væsentlige svarer til tæt pakning til udfyldning af hulrummet mellem partiklerne B, når disse er tæt pakket, og det overfladeaktive dispergeringsmiddel er til stede i en mængde, som er tilstrækkelig til at muliggøre tæt pakning af partiklerne A i et område med lav spænding på mindre end 5 kg/cm^2 ,
15 fortrinsvis mindre end 100 g/cm^2 .

- De vigtigste kompositmaterialer ifølge opfindelsen er de materialer, hvor partiklerne A er silicastøvparkler med et specifikt overfladeareal på ca. $50.000 - 2.000.000 \text{ cm}^2/\text{g}$, især ca. $250.000 \text{ cm}^2/\text{g}$, og er til stede i et rumfang, der er 0,1-50 rumfangsprocent af det samlede
20 rumfang af partiklerne A+B, partiklerne B omfatter mindst 20, især mindst 50, vægtprocent Portland cement, væsken, når den er til stede, er vand i et vægtforhold på højst 0,30, beregnet på partiklerne A og B, og dispergeringsmidlet er et betonsuperplastificeringsmiddel i stor mængde, der resulterer i den ovenfor definerede dispergeringseffekt.
25

- I overensstemmelse med de ovenfor beskrevne principper har det vandholdige kompositmateriale til fremstilling af genstandene ifølge opfindelsen et meget lavt forhold mellem vand og cement og eventuelle andre partikler B + silicastøv, idet dette forhold især er 0,12 - 0,30
30 vægtprocent, fortrinsvis 0,12 - 0,20 vægtprocent, og silicastøvet kan være til stede i et rumfang, som er ca. 0,1 - 50 rumfangsprocent, fortrinsvis 5 - 50 rumfangsprocent, især 10 - 30 rumfangsprocent, beregnet på det samlede rumfang af partiklerne A + B.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af en formet genstand som defineret i krav 1-28, ved hvilken fremgangsmåde man kombinerer

5 A) uorganiske faste partikler med en størrelse på fra 50 Å til 0,5 μm og

B) faste partikler med en størrelse af størrelsesordenen 0,5-100 μm , hvilke partikler er mindst én størrelsesorden større end de respektive partikler nævnt under A),

en væske,

10 og et overfladeaktivt dispergeringsmiddel,

og mekanisk blander de ovennævnte bestanddele, eventuelt sammen med yderligere legemer C, som er forskellige fra de respektive legemer B, og som har mindst én dimension, som er én størrelsesorden større end partiklerne A, og derefter, om ønsket, kombinerer den resulterende masse med yderligere legemer C, som er forskellige fra de respektive legemer B, og som har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partiklerne A, ved mekaniske midler til opnåelse af den ønskede fordeling af sådanne yderligere legemer C, og til slut støber den resulterende masse i den ønskede form i et spændingsområde, eventuelt med inkorporering, under støbningen, af yderligere legemer C, som har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partiklerne A,

15
20

hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at mængden af partikler B i det væsentlige svarer til tæt pakning deraf i kompositmaterialet idet den tætte pakning er i det væsentlige en pakning svarende til den, der kan opnås ved nænsom mekanisk påvirkning på et system af geometrisk ens formede store partikler, hvor låsende overfladekræfter ikke har nogen væsentlig virkning, med homogent fordelte partikler A i rummet mellem partiklerne B, at mængden af væske i det væsentlige svarer til den mængde, som er nødvendig til udfylde rummet mellem partiklerne A og B, at at dispergeringsmidlet er et i det pågældende system effektivt overfladeaktivt dispergeringsmiddel, der anvendes i

25
30

- en mængde, som er tilstrækkelig til at sikre den homogene fordeling af partiklerne A og til at give kompositmaterialet en flydende til plastisk konsistens i et område med lav spænding på mindre end 5 kg/cm², fortrinsvis mindre end 100 g/cm², og at den mekaniske
- 5 blanding af kombinationen omfattende partiklerne A og B, væsken og det overfladeaktive dispergeringsmiddel, eventuelt sammen med de yderligere legemer C, foretages, indtil der er opnået en viskos til plastisk masse omfattende partiklerne A og B og eventuelt yderligere legemer C, hvor partiklerne A er homogent fordelt mellem de tæt
- 10 pakkede partikler B.

Når yderligere legemer C ved denne fremgangsmåde ikke inkorporeres eller inkorporeres og består af sand og/eller sten, omfatter partiklerne B fortrinsvis mindst 20 vægtprocent Portland cement-partikler.

- Også i forbindelse med denne fremgangsmåde definerer det ovennævnte område med lav spænding den mængde dispergeringsmiddel, der skal anvendes, og betyder ikke nødvendigvis, at fremgangsmåden i virkeligheden udføres i et område med lav spænding. Det forhold, at fremgangsmåden kan udføres i et område med lav spænding, udgør imidlertid en af hovedfordelene ved fremgangsmåden, og foretrukne
- 15 områder med lav spænding (som fortrinsvis er under 5 kg/cm² og mere foretrukket under 100 g/cm²), der anvendes til formning af massen er: gravitetskræfter, som virker på massen, f.eks. selvudjævning af en støbt blød masse, eller inertikræfter, der virker på massen, f.eks. ved centrifugalstøbning, eller kontaktkræfter, f.eks.
- 20 ved trykkomprimering, valsning eller ekstrudering, eller den samtidige indvirkning af to eller flere af de ovennævnte typer kræfter, således som ved kombineret vibration og trykkomprimering. Også oscillerende kræfter med en frekvens mellem 0,1 og 10⁶ Hz kan anvendes til formning af massen: disse oscillerende kræfter er af den
- 25 ovenfor beskrevne type, såsom kræfter hidrørende fra en mekanisk eller hydraulisk vibrator, eller sådanne oscillerende kræfter kan kombineres med ikke-oscillerende kræfter såsom ved kombineret vibration og trykkomprimering.
- 30

- Til de fleste praktiske formål er den væske, der anvendes ved fremgangsmåden, vand, og dispergeringsmidlet tilsættes ofte sammen med vandet, således at der tilsættes en vandig opløsning af dispergeringsmidlet, men det ligger også inden for opfindelsens rammer at inkorporere vandet uden at det er i form af en opløsning af dispergeringsmidlet, idet dispergeringsmidlet kombineres med vandet i blande-
5 processen. Det er karakteristisk, at en blanding, der svarer til den ovenfor givne definition, vil have et meget "tørt" udseende under blandingstrinnet, indtil den omdannes til en viskos, plastisk masse.
10 Denne "tørhed" skyldes det lave væskeindhold.

Fabrikationsteknikken til fremstilling af de formede genstande ifølge opfindelsen må naturligvis tilpasses specielt til den specifikke pågældende type kompositmateriale og den specifikke pågældende type formet genstand. Der er imidlertid nogle generelle retningslinjer:

- 15 1) Pulverne i matricen (partikler A og B) skal fortrinsvis være gjort så godt dispergeret som muligt før sammenblandingen. Hvis dispersionen i tør tilstand er utilstrækkelig, f.eks. hvis partiklerne A er aggregeret, kan der anvendes en eller anden dispergerende indvirkning, f.eks. formaling.
- 20 2) Sammenblandingen skal sikre homogen indbyrdes fordeling af de faste partikler A og B. Dette kan opnås ved tør sammenblanding eller ved våd sammenblanding, hvor en forblanding af væske og enten partikler A eller partikler B blandes med den respektive tilbageværende partikeltype. Dette blandetrin kan udføres med eller uden
25 yderligere legemer. I eksemplerne, som overvejende angår Portland cement-silicastøv-systemer, er valgt den tørre sammenblandingsteknik. I eksemplerne med beton og mørtel er sand og sten inkorporeret i den tørre blanding.
- 30 3) Inkorporeringen af væsken enten til det tørt sammenblandede pulver (partikler A + B) eller til enten partikler A eller partikler B i tilfælde af forblanding af en våd opslæmning som nævnt under 2) kan udføres enten ved tilsætning af pulveret til væsken (fortrinsvis under stærk mekanisk omrøring) eller ved at tilsætte væske til pulvermassen

(fortrinsvis under kraftig mekanisk æltning). Hvilken af disse metoder, der bør vælges, vil overvejende afhænge af erfaringerne. Det formodes imidlertid i øjeblikket, at det ved fremstilling af en relativt letflydende masse ud fra et godt dispergeret pulver er lettest at

5 udføre sammenblandingen ved at tilsætte det godt dispergerede pulver til den omrørte væske til undgåelse af den væskemeniscus mellem partiklerne, som ville optræde ved den modsatte proces, hvor små mængder væske blev tilsat til pulveret. Når, på den anden side, dårligt dispergeret ultrafint pulver sættes til den omrørte væske, kan

10 det ske, at pulveret ikke bliver tilstrækkeligt dispergeret ved de spændinger, som indføres under omrøringen, selv ved tilsætning af dispergeringsmiddel. I dette tilfælde foretrækkes det at inkorporere væsken i pulveret under æltning med høj forskydning, da æltning i kombination med dispergeringsmidler kan give en væsentlig disper-

15 geringseffekt. I eksemplerne (som overvejende er baseret på Portland cement + silicastøv) er anvendt metoden med at sætte væske til pulveret under æltning/sammenblanding (med en ret moderat forskydnings-spænding på ca. 100 - 1000 g/cm²). Til de mest flydende materialer (mørtel og beton med vand/(cement + silica)-forhold på 0,18 - 0,20

20 vægtprocent) antages det, at den modsatte teknik kunne være blevet anvendt med lige så godt resultat. For de mere stive blandinger (pastaer til ekstrudering indeholdende fibre og med et vand/(cement + silica)-forhold på 0,13 - 0,15 vægtprocent) antages det imidlertid, at den modsatte teknik overhovedet ikke ville virke; i disse tilfælde

25 fandt en værdifuld del af sammenblandingen sted i ekstruderen, hvor der skete en relativ høj æltning (i området 1 kg/cm²).

4) Dispergeringsmidlet indføres ikke nødvendigvis i form af en opløsning i væsken (det kan også tilsættes som et pulver, hvor det indblandes tørt sammen med partiklerne A og B). I nogle systemer

30 foretrækkes det at befugte overfladen af partiklerne med en del af væsken før tilsætningen af opløsningen indeholdende dispergeringsmiddel, således som det anbefales i den kendte teknik med superplastificerede Portland cement-suspensioner. Dette blev også gjort i de cement-silica-forsøg, som er beskrevet i eksemplerne, undtagen i

35 eksempel 11. Det er bemærkelsesværdigt, at blandingstiden for den meget tætte våde blanding kan være drastisk forlænget i sammenlig-

- ning med traditionel blanding. Dette var især tilfældet for de relativt stive blandinger (ekstruderet pasta med vand/(cement + silicastøv)-forhold på 0,13 - 0,15, jvf. eksempel 2) og for de middelstive blandinger (vand/(cement + silicastøv)-forhold på 0,15 - 0,16, jvf. eksempel 3 og 9, hvor en blandingstid på henholdsvis 15 og 5 minutter var nødvendig for at ændre konsistensen fra en næsten tør fremtræden til fremtræden som henholdsvis en dej og en flydende og viskos masse. Til betonen med et vand/(cement + silicastøv)-forhold på 0,18 var der også en forlænget blandetid, men ikke så udtalt som for de systemer, der havde meget lave vand/pulver-forhold. Det antages, at den lokale transport af molekylerne af dispergeringsmiddel til og mellem overfladerne af de tæt pakkede faste partikler er den tidsrøvende faktor ved processen (denne transport er jo mere vanskelig, desto mindre forholdet vand/pulver er). Materialets konsistens er særdeles følsom over for mængden af væske. Således kan meget små mængder yderligere væske ændre konsistensen fra stiv dej-lignende til let flydende. I en superplastificeret cement-silica-blanding kan denne ændring opnås ved at ændre vand/(cement + silicastøv)-forholdet fra 0,14 - 0,18.
20. Indføringen af dispergeringsmidlet som et tørt pulver til den tørre blanding før tilsætningen af vand synes at være en lige så værdifuld måde til at fremstille støbemassen ifølge opfindelsen. Dette er påvist i eksempel 11, hvor denne procedure blev anvendt og førte til en mørtel med i det væsentlige samme flydeevne og udseende som en
- 25 mørtel fremstillet ud fra næsten samme komponenter, men blandet som beskrevet ovenfor med tilsætning af dispergeringsmidlet som en opløsning til den i forvejen befugtede blanding (jvf. eksempel 9, blanding nr. 1).

- For et hvilket som helst specifikt system er der et niveau, hvorpå systemet er mættet med superplastificeringsmiddel, og over hvilket der ikke er nogen fordelagtig virkning ved at tilsætte yderligere superplastificeringsmiddel. Dette mætningspunkt stiger med faldende vand/(cement + silicastøv)-forhold. Over dette niveau er materialet ikke følsomt over for mængden af dispergeringsmiddel.

- 5) Inkorporeringen af yderligere legemer C kan udføres på et hvilket som helst operationstrin, f.eks. under tørblanding eller efter vådblanding, etc. Den foretrukne teknik, der bør anvendes i de specifikke tilfælde, afhænger af karakteren af de yderligere legemer C og er et erfarings spørgsmål. I tilfælde af beton og mørtel er det vigtigt at sikre en relativt tæt pakning af det tilsatte sand og sten til sikring af, at det er et relativt lille rum, der skal fyldes med den tætte bindemiddelmatrix ifølge opfindelsen. Når der inkorporeres fine fibre, kan der anvendes sædvanlige teknikker såsom rysteblanding, skovlblanding og ælningsblanding. Når der inkorporeres kontinuerlige fibre eller filamenter eller i forvejen anbragte fibre såsom fibernet eller væv, altsammen i overensstemmelse med kendt teknik, kan der opnås en værdifuld fiberorientering eller et værdifuldt fiberarrangement. Generelt gælder, at der kan anvendes de samme teknikker til inkorporering af yderligere legemer i matricen ifølge opfindelsen som for kendte matricer, men da der praktisk taget ikke er låsende overfladekræfter mellem partiklerne i matricen ifølge opfindelsen, vil det almindeligvis være lettere at opnå en effektiv inkorporering i matricerne ifølge opfindelsen.
- 6) Støbningen, herunder komprimeringen, kan opnås i de ovennævnte områder med lav spænding. Den nye type materiale vil være velegnet til transport ved pumpning, da den er praktisk taget fri for bleeding, og da massen har en viskos karakter. Da imidlertid støbemassen består et partikelformet materiale, som praktisk taget ikke udviser låsende overfladekræfter mellem de enkelte partikler, kan vibrering og specielt højfrekvensvibrering kraftigt bidrage til støbningen, da den indbyrdes oscillerende forskydning af naboliggende partikler i væsentlig grad vil lette flydningen.
- 7) Størkningen af materialet ifølge opfindelsen afviger i to henseender fra størkningen af tilsvarende genstande baseret på mindre tæt pakke matricer:

For det første vil størkningen ske hurtigere (tidlig styrke), da strukturen er tættere pakket. For det andet kan størkningen blive påvirket af den relativt store mængde dispergeringsmiddel, som er

- nødvendig til opnåelse af den specifikke struktur. I Portland cement-silica-Mighty-systemerne er der opnået høj tidlig styrke, men der er iagttaget en moderat retardation af afbindingen (4 - 8 timer). I de pågældende Portland cement-silica-Mighty-systemer er det vist, således som det også kunne forudsiges på grundlag af den forventede dannede calciumsilicathydrat-struktur, at der kunne opnås ekstremt god kvalitet ved hærdning ved både ca. 20°C, 80°C, 200°C (autoklav), hvilket betyder, at den nye matrix kan anvendes til traditionel lavtemperaturhærdning, varmhærdning og autoklav behandling.
- 10 Varmehærdning (som ved normal beton fører til lidt mindre styrke end hærdning ved lav temperatur) ser ud til at være den mest lovende hærdningsteknik for materialet ifølge opfindelsen.

- I overensstemmelse med det ovenfor anførte er det væskevolumen, der inkorporeres ved fremgangsmåden, fortrinsvis af en sådan størrelse, at praktisk taget ingen væske undviger fra massen under formningsprocessen, hvilket fører til adskillige fordele i sammenligning med kendte fremgangsmåder, hvor væske, typisk vand, fjernes fra slammet under formningsprocessen, typisk ved en eller anden art filterpresningsoperation.

- 20 Selv om fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan siges at udgøre fuldstændig ny teknologi, kan den også betrages som en værdifuld modifikation af eksisterende teknologi. Ved fremstillingen af fibercementprodukter i henhold til Magnani-processen udføres der f.eks. formning (fra en fortyndet cement/fiber/vand-opslæmning) ved valsning under samtidig fjernelse af vand ved sugning. Når ultrafine partikler og de ekstremt høje mængder dispergeringsmidler i overensstemmelse med den foreliggende opfindelses principper inkorporeres i den masse, der skal behandles, kan disse kendte teknologier modificeres, således at der ved ekstrudering eller valsning ved et formningstryk på op til
- 30 100 kg/cm^2 , opnås et (endog tættere) materiale ud fra en viskos/plastisk masse, der allerede har det endelige lave vandindhold, således at intet vand eller praktisk taget intet vand fjernes fra massen under formningsprocessen, og således at det derfor ikke er nødvendigt at anvende noget sugningsarrangement.

Som ovenfor nævnt kan yderligere legemer C inkorporeres på forskellige trin under processen, og disse yderligere legemer C er af de forskellige typer, der er beskrevet detaljeret i den foregående tekst, idet den eneste begrænsning naturligvis er, at visse typer yderligere legemer såsom armeringsstænger eller -tråde i forspændt beton kun kan inkorporeres under støbettrinnet og ikke i noget tidligere trin.

Enestående forbedrede muligheder for neddykkede konstruktioner, især undervandskonstruktioner, går ud på, at en cementpasta, mørtel eller beton af den foreliggende opfindelses type i form af en sammenhængende masse udhældes i en væske, typisk i vandet i havet, en havn eller en sø, og massen lades erstatte en del af væsken og arrangere sig som en sammenhængende masse.

Andre muligheder for at udnytte de ekstraordinære formbarhedsegenskaber, som den viskose til plastiske masse udviser, er ved sprøjtning, maling eller pensling til formning af lag på andre genstande eller til formning af en genstand lag efter lag, injektions- eller simpel manuel påføring af et lag af massen på en overflade og tildanne massen til overfladens form. Centrifugalstøbningsteknik er en anden attraktiv formningsmetode, der kan anvendes i forbindelse med fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Det er kendt at forøge styrken og forbedre egenskaberne af porøse materialer ved imprægnering med en væske, der størkner i materialets porer.

Det er således kendt at imprægnere hærdet beton med polymerplast og derved opnå væsentligt forøget styrke og holdbarhed. Polymerisationen i hærdet beton udføres ved, at man presser eller ved kapillar sugning påfører en letflydende monomer i betonens porer. Der anvendes sædvanligvis monomerer af typen methylnmethacrylat eller styren, som begge har meget lav viskositet. Før imprægneringens begyndelse skal betonen udtørres. Når det er små genstande, der skal imprægneres, neddyppes de i et monomerbad, og infiltreringen med monomeren forbedres væsentligt ved at evakuere genstanden før neddybningen, ligesom en yderligere forbedring af imprægneringen fås ved at påføre

tryk på den væske, hvori genstanden er neddyppet. Efter infiltreringen udføres der polymerisation ved opvarmning til ca. 80°C, f.eks. i et vandbad, eller ved bestråling. Når der imprægneres ved hjælp af evakuering og efterfølgende påføring af overatmosfærisk tryk og påfølgende polymerisation, er trykstyrken hos almindelig beton blevet forøget fra ca. 30 - 40 til 130 - 140 MPa. Ved mindre fuldstændig infiltration, dvs. uden påføring af vakuum og efterfølgende overatmosfærisk tryk, er kvalitetsforbedringen væsentlig mindre.

Det er også kendt at imprægnerer beton og lignende materialer med andre væsker. Der er f.eks. blevet udført forsøg med påføring af flydende svovl. Disse imprægneringer med svovl er blevet udført under anvendelse af lignende imprægneringsmetoder som nævnt ovenfor i forbindelse med imprægneringen af polymerer, og resultaterne med hensyn til styrkeforøgelsen har været af samme størrelsesorden som ved imprægneringen med plast.

På den anden side er det naturligvis ikke kendt at imprægnerer de meget tætte, fine strukturer ifølge den foreliggende opfindelse. På baggrund af teoretiske brudmekaniske betragtninger kan det forudsiges, at en yderligere udfyldning af porer med fast plast eller et hvilket som helst andet fast stof vil give anledning til en væsentlig forøgelse af styrken, selv om det rumfang, der skal udfyldes, er meget lille. I "Plastimprægnerede betonmaterialer II", af Z. Fördös, A. Mikkelsen, K. Singer og A. Winther, marts 1970, fællesrapport fra Risø og Betonforskningslaboratoriet Karlstrup, kan fås fra Aalborg Portland, Postboks 165, 9100 Aalborg, Danmark, er nævnt en forøgelse i styrken af diabasbeton af høj tæthed og høj styrke, fremstillet ved oscillerende højtrykskomprimering, fra ca. 100 MPa til over 200 MPa ved imprægnering med polymethylmethacrylat og andre polymerer, selv om mængden af polymer var så lav som 2,2 vægtprocent, beregnet på det samlede legeme, der blev imprægneret. Desuden vil det naturligvis også være muligt at forbedre andre egenskaber hos de nye materialer ved imprægneringen, f.eks. slidstyrke og holdbarhed. På trods af den ekstreme tæthed, som de nye fintporøse materialer udviser, er imprægneringen teknisk mulig, således som det til dels kan forudsiges teoretisk på basis af den forventede struktur med

indre kanaler eller porer mellem de oprindelige ultrafine partikler A med tværsnitsdiameter på 25 - 100 Å, og til dels er bevist eksperimentelt i forbindelse med de lavtemperaturkalorimeterforsøg (beskrevet i eksempel 2), hvor kviksølv blev presset ind i udtørrede prøver

5 under tryk i forbindelse med porestrukturundersøgelsen, og hvor andre udtørrede prøver blev fyldt med vand under tryk. Et aspekt af den foreliggende opfindelse angår derfor imprægnering af de nye meget tætte strukturer under anvendelse af de ovennævnte imprægneringsmetoder, samt de på denne måde fremstillede imprægnerede

10 genstande. Disse imprægnerede genstande er kendetegnet ved, at de indeholder yderligere fast stof i hulrummene i den struktur, der udgøres af partiklerne A og B. Det yderligere faste stof er typisk en organisk polymer såsom polymethylmethacrylat eller polystyren, et lavtsmeltende metal eller et uorganisk metalloid såsom svovl.

15 I mange tilfælde er det tilstrækkeligt, at den del af matricen, der ligger op mod genstandens ydre overflader, indeholder det yderligere faste stof, og dette er også lettere at opnå i praksis end fuldstændig imprægnering gennem hele matricen.

Imprægneringen af de hidtil ukendte strukturer udføres på den i og

20 for sig kendte måde, dvs. ved partiel eller fuldstændig infiltrering af en formet genstand, der omfatter en tæt matrix af en hvilken som helst af de ovenfor angivne typer, med en væske og efterfølgende størkning af væsken. Den væske, hvormed infiltreringen udføres, er fortrinsvis en væske, der udviser i det mindste én af følgende egen-

25 skaber:

Den er i stand til at befugte den indre overflade i den struktur, der udgøres af partiklerne A og B,

den indeholder ~~molekyler~~ af størrelse, som er mindst én størrelsesorden mindre end partiklerne A,

30 ved størkning, ved afkøling eller polymerisation efterlader den et fast stof med i det væsentlige samme rumfang som væsken.

I overensstemmelse med kendte foranstaltninger ved fremstillingen af imprægnerede genstande kan infiltreringens effektivitet og dermed imprægneringens effektivitet forøges ved at tørre eller påføre vakuum på genstanden eller den del deraf, der skal imprægneres, før in-
5 filtreringsbehandlingen, eller ved at påføre ydre tryk på infiltreringsvæsken efter at genstanden er blevet bragt i kontakt med infiltreringsvæsken.

Det vil således forstås, at opfindelsen også omfatter en lang række potentielle udnyttelsesområder, lige fra det tilfælde, hvor inkorporeringen af en relativt lille mængde superfine partikler og en til-
10 strækkelig mængde af et dispergeringsmiddel fører til en dramatisk forbedring af en eksisterende teknologi med opnåelse af de fordele, der er nævnt ovenfor i forbindelse med forklaringen af den homogene fordeling af de ultrafine partikler, til de tilfælde, hvor der opnås tæt
15 pakning mellem både de ultrafine partikler og partiklerne B til opnåelse af helt nye typer materialer med enestående egenskaber.

Når de ultrafine partikler skal være tæt pakket i strukturerne ifølge opfindelsen, er de fortrinsvis af en størrelse på fra 200 Å til ca. 0,5 µm.

20 De ultrafine partikler, der er anvendt i eksemplerne, er SiO_2 -partikler dannet ud fra dampfase (i forbindelse med produktionen af metallisk silicium i en elektrisk ovn). Andre ultrafine SiO_2 -holdige partikler kan også anvendes, f.eks. partikler fremstillet ved andre dampfaseprocesser såsom ved forbrænding af siliciumtetrachlorid med
25 naturgas til dannelse af hydrogenchlorid og siliciumdioxiddamp, eller partikler fremstillet som en sol ved at neutralisere natriumsilicat med syre ved dialyse, ved elektrodialyse eller ved ionbytning. En liste over kommercielle silicasole er givet i R. K. Iler (i "Surface and Colloid Science", editor Egon Matijevic, 1973, John Wiley & Sons):
30 Ludox™, Syton®, Nalcoag™, Nyacol™, Cab-O-Sil®, Syloid®, Santocel™, Aerosil®, Quso™. Forskellige ultrafine partikler af anden kemisk sammensætning ligger også inden for den foreliggende opfindelses rammer, f.eks. fint formålet eller dispergeret naturligt ler, flyveaske fra kraftværker (den fineste del af flyveasken), calciumcarbonat, hydratiseret aluminiumoxid, bariumsulfat, titandioxid, zinksulfater og andre
35

fine partikler, typisk partikler af den type, der anvendes i malings-industrien. Det foretrækkes imidlertid at anvende partikler, som er dannet ved vækst fra en dampfase eller væskefase i modsætning til partikler, der er dannet ved knusning af større partikler, da der er sandsynlighed for, at partikler dannet ved vækst fra en damp- eller væskefase har en gunstig form (kugleform) i modsætning til knuste partiklers uregelmæssige form. Bortset fra dette er det normalt teknisk vanskeligt, om end ikke umuligt, at formale pulver ned til den ultrafine størrelse, idet 1 μm ofte anses for at være grov nedre grænse for den kornstørrelse, der kan opnås ved formaling.

Opfindelsen illustreres yderligere i eksemplerne.

Følgende materialer blev anvendt i eksemplerne:

15	Portland cement:	Specifik overflade (Blaine) ca. 3300 cm^2/g (Portland basis 5,78). Densitet 3,12 g/cm^3 .
	Hvid Portland cement:	Specifik overflade (Blaine) 4380 cm^2/g . Densitet (forventet) 3,15 g/cm^3 .
20	Hvid Portland cement (ultrafin):	Specifik overflade (Blaine) 8745 cm^2/g . Densitet (forventet) 3,15 g/cm^3 .
	E-Cement:	En særlig grov Portland cement. Specifik overflade (Blaine) ca. 2400 cm^2/g .
25	Aluminiumholdig cement SECAR 71:	Specifik overflade (Blaine) 3630 cm^2/g . Densitet 2,97 g/cm^3 .
30	Silicastøv:	Fint kugleformet SiO_2 -rigt støv. Specifik overflade (bestemt ved BET teknik) ca. 250.000 cm^2/g , svarende til en gennemsnitlig partikeldiameter på 0,1 μm . Densitet 2,22 g/cm^3 .

- Flyveaske fra kraft-
værker (0007): Fine kugleformede partikler, af hvilke en
del er hule. Specifik overflade (Blaine)
 $5255 \text{ cm}^2/\text{g}$. Densitet ca. $2,4 \text{ g/cm}^3$.
- 5 MICRODAN 5: Fint kalk (gennemsnitlig diameter
ca. $2 \mu\text{m}$, densitet $2,72 \text{ g/cm}^3$).
- Kvartssand: Densitet $2,63 \text{ g/cm}^3$.
- Kvartssand, fint
formalet: Specifik overflade (Blaine) $5016 \text{ cm}^2/\text{g}$.
10 Densitet $2,65 \text{ g/cm}^3$.
- Mighty: Et såkaldt betonsuperplastificeringsmiddel,
natriumsalt af et højt kondenseret naphth-
alensulfonsyre/formaldehyd-kondensat,
hvoraf typisk mere end 70% består af
15 molekyler med 7 eller flere naphthalen-
kerner. Densitet ca. $1,6 \text{ g/cm}^3$. Fås
enten som et fast pulver eller som en
vandig opløsning (42 vægtprocent
Mighty, 58 vægtprocent vand).
- 20 Stålfibre: Wirex-Stahlfaser, diameter 0,4 mm,
længde 25 mm. Densitet $7,8 \text{ g/cm}^3$.
- Vand: Almindeligt ledningsvand.
- Polypropylenfibre: Fibre fremstillet som beskrevet i eksem-
pel 4.
- 25 Eksempel 1.
- Fremstilling af cylindriske betonprøver af våd beton blandet med
silicastøv/cement.

Betonprøverne fremstilles ud fra fire 35 liter batches med følgende sammensætning:

		pr. batch	pr. m ³	
		(gram)	(kg)	(liter)
5	Silicastøv	4655	133	60,5
	Portland cement	14000	400	128,2
	Kvartssand (1/4-1 mm)	4935	141	53,4
	Kvartssand (1-4 mm)	19810	566	214,4
10	Knust granit (8-16 mm)	40355	1153	427,0
	"Mighty" (pulver)	472,5	13,5	8,4
	Vand	3500	100	100

- 15 Fra hver batch støbes 16 cylindriske betonprøver (diameter 10 cm, højde 20 cm).

Kommentarer til den før beskrevne komposition:

- 20 Til opnåelse af tæt pakning af bindemidlet anvendes ca. 32 volumenprocent af det fine pulver (silicastøv) og ca. 68 volumenprocent af det grove pulver (Portland cement). For at undgå fortynding af bindemidlet anvendes relativt groft sand uden partikler under 1/4 mm. I forbindelse med de grove materialer anvendes partikelspring (kompositionen indeholder ikke noget materiale på mellem 4 og 8 mm), og forholdet mellem sand og groft tilslag tilpasses for at opnå en tæt
- 25 struktur med et minimalt bindemiddelvolumen. I betragtning af den tætte pakning er mængden af bindemiddel (Portland cement plus silicastøv) rimeligt lavt (533 kg/m³). Doseringen af "Mighty" gør det let af opnå en meget blød, letstøbt beton med lavt vandindhold (vand/pulver-forhold 0,19 vægtprocent). (Senere forsøg har vist, at
- 30 mængden af vand kan holdes betydeligt lavere i beton, der skal støbes ved traditionel vibrationsteknik, f.eks. 80 liter/m³ i stedet for de 100 liter/m³, der er anvendt i dette eksempel.)

Fremgangsmåden var følgende:

Blanding: Groft tilslag, sand, cement og silicastøv tørblendes i en 50 liters blandemaskine i 5 minutter. Derefter tilsættes en del af vandet (ca. 2000 gram af den samlede vandmængde på 3500 gram), og sammenblandingen fortsættes i 5 minutter. Samtidig hermed fremstilles en opløsning af 472,5 gram "Mighty"-pulver i 1000 gram vand ved rystning i 5 minutter på en rysteblander. "Mighty"-opløsningen og de resterende 500 gram vand sættes til blandingen (det sidste vand anvendes til rensning af den beholder, der indeholder "Mighty"-opløsningen for at sikre, at hele mængden af "Mighty" er brugt).

Frisk beton: Betonen er blød og let bearbejdelig. Konsistensen af betonen bestemmes ved måling af spredningskeglen (DIN 1048 Ausbreit-Mass, 20 cm kugle, diameter 13 - 20 cm). Målene for spredning er 27 -30 cm. På den første batch måles indholdet af luft (1,5%).

15 Støbning: Fra hver batch støbes 16 betoncylindre med de ovennævnte dimensioner. Prøverne vibreres i 10 - 20 sekunder på et vibreringsbord (50 Hz).

Hærdning: De lukkede forme sænkes ned i vand umiddelbart efter støbningen. Nogle af prøverne hærdes i vand ved 80°C, medens andre hærdes i en delvis vandfyldt autoklav ved 214°C og et tryk på 20 atmosfære, og en yderligere portion af prøverne hærdes på normal måde i vand ved 20°C.

Der anvendes forskellige hærdningstider. De prøver, der hærdes i vand ved 20°C, tages ud af formene efter ca. 24 timer, og deres vægtfylde bestemmes ved vejning i luft og nedsenkning i vand, hvorefter prøverne endnu en gang anbringes i vand til yderligere hærdning.

De varmhærdede prøver fjernes fra vandbadet efter 20 timer og afkøles i ca. 1 time i vand ved 20°C, hvorefter de tages ud af formene, og deres densitet bestemmes ved henholdsvis vejning i luft og nedsenkning i vand. Dele af prøverne underkastes derefter styrkeprøver etc.

En enkelt prøve autoklaveres i ca. 96 timer under de ovennævnte betingelser, hvorefter den afkøles og tages ud af formene, vejes i luft og nedsænkes i vand til bestemmelse af densiteten, hvorefter den underkastes mekanisk afprøvning.

5 Afprøvning.

Densitet, lydhastighed, dynamisk elasticitetsmodul, trykstyrke og spændings/tøjningskurven bestemmes. Trykstyrken bestemmes på en 500 tons hydraulisk presse.

I nedenstående tabel angives styrkeværdierne for de forskellige
10 hærkningstider:

TABEL I

Trykstyrke målt på 10° x 20 cm vand-hærdede betoncylindre, hærdet og afprøves ved 20°C.

	Hærkningstid 15 dage	Trykstyrke (MPa)	Antal af prøver	Standard- afvigelse, (MPa)
	1	26,9	10	1,72
	14	115,9	6	3,71
20	28	124,6	10	4,16
	84	140,4	4	2,23
	169	146,2	2	6,19

10 prøver vand-hærdet ved 80°C i 20 timer underkastes trykstyrkebe-
25 stemmelse. Den gennemsnitlige trykstyrke var 128 MPa.

En prøve, der autoklaveredes i 96 timer ved 214°C/20 atmosfære, havde en trykstyrke på 140 MPa.

Densiteten af alle prøver ligger omkring 2500 kg/m^3 . Beregninger viser, at denne værdi svarer til en tæt pakning med lavt luftindhold (sandsynligvis under 1 - 2%).

For prøver, der er vand-hærdede ved 20°C , var lyd hastigheden ca. 5,2 km/sekund, og det dynamiske elasticitetsmodul var ca. 68.000 MPa.

Kommentarer til afprøvningsresultaterne.

Forsøgene og afprøvningsresultaterne viser, at vandbehovet i betonen med den nye bindemiddelkombination er meget lavt (vand/pulver-forhold 0,19 vægtprocent), selv om betonen er let-flydende (har et højt sætmål).

Det hærdede materiales mekaniske egenskaber, især styrken, var langt bedre end for konventionel "superbeton" støbt med 600 kg cement og superplastificerende additiver.

Såvidt ansøgerne ved, er den hidtil højeste trykstyrke af beton fremstillet ifølge traditionel støbnings- og hærkningsteknik 120,6 MPa målt på cylindriske prøver af samme dimensioner som ovenfor og bestående af beton med et vand/cement-forhold på 0,25, et cement-indhold på 512 kg/m^3 , og et indhold af "Mighty 150" på 2,75% af en 42% opløsning, beregnet på vægtmængden af cement. Prøverne havde været oplagret ét år før testningen af trykstyrken. (Kenichi Hattori, "Superplasticizers in Concrete, bind I, Resultater af et internationalt symposium holdt i Ottawa, Canada, 29.-31. maj, 1978, redigeret af V.M. Malhotra, E.E. Berry og T.A. Wheat, sponsored af Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Department of Energy, Mines and Resources, Ottawa, Canada og American Concrete Institute, Detroit, U.S.A.).

Eksempel 2.

Fremstilling af fiberarmerede silicastøv/cementprøver.

Fiberarmerede prøver fremstilles med følgende sammensætning:

5	Forsøg nr.	1	2	3	
		(vægtprocent, tør basis)			
	6 mm polypropylen-fibre	2,2	3,0	3,0	(140 g)
	Silicastøv	23,8	23,6	24,5	(1715 g)
10	Forsøg nr.	1	2	3	
		(vægtprocent, tør basis)			
	E-Cement	71,6	70,9	75,5	(5145 g)
	Mighty	2,4	2,4	2,7	(186 g)
15	Vand/tørstof-forhold	0,157	0,157	0,13	(vand 910 ml)

I Forsøg 1 og 2 anvendes batches af ca. samme størrelse som i forsøg 3.

- 20 I en æltemaskine med planetbevægelse tørblandes cement plus silicastøv i 5 minutter med en blandeskovl.

Derefter tilsættes størsteparten af det vand, der ikke udgør en del af Mighty-opløsningen, og blandingen fortsættes i 5 minutter med en blandekrog.

- 25 Mighty-opløsningen og resten af vandet (ca. 50 ml) tilsættes, og blandingen fortsættes med blandekrogen, indtil der opnås en dejlignende konsistens (8 - 15 minutter).

Medens der blandes med blandekrogen, sættes fibrene til dejen, hvorefter blandingen fortsættes i 5 minutter.

Den resulterende masse ekstruderes til strenge med et tværsnit på ca. 4×1 cm i en laboratorieekstruder under et tryk, der ikke overstiger 2 kg/cm^2 .

Umiddelbart efter ekstruderingen dækkes materialet med en plastfilm.

- 5 Ca. én time efter skæres de ekstruderede strenge, der er 1 - 2 meter lange, i længder på ca. 20 cm og oplagres i et fugtkammer ved 20°C i 24 timer. Derefter oplagres de på forskellig måde:

1) Oplagring i vand ved 20°C /eller i 100%'s relativ fugtighed ved 20°C .

- 10 2) Oplagring ved 100%'s relativ fugtighed ved 20°C .

3) Damphærdning ved 80°C ved 100%'s relativ fugtighed i ca. 24 timer.

4) Autoklaving ved 130°C i ca. 48 timer for forsøg 1 og 2 og ved 125°C i 60 timer for forsøg 3.

- 15 Afprøvning.

De fleste af prøverne afprøves i bøjningsforsøg, hvor prøvernes krumning bestemmes som en funktion af belastningen. Der anvendes en 4-punkts belastning med en understøtningsafstand på 19 cm og en belastningsafstand på 10 cm. Afprøvningsmaskinen er en deforma-
20 tionskontrolleret maskine, ZWICK 1474.

En prøve fra forsøg 1 og én fra forsøg 2 afprøves i rent træk i den ovennævnte maskine. Der optages kraft/deformations-diagrammer.

Brudoverflader underkastes scanning-elektronmikroskopi.

Afprøvningsresultater.

- 25 I nedenstående tabel angiver σ_M den formelle maksimale trækspænding under den bøjning, hvor matricen revner (brud på spændings/tøjningskurven). σ_E angiver den formelle maksimale trækspænding ved

maksimal belastning. E_M er elasticitetsmodulet før matricen revner. σ_T angiver trækstyrken.

TABEL II

Forsøg	1			2			3		
5									
Temperatur, °C	20	80	130	20	80	130	20	125	
Relativ fugtighed, %	100	100	aut. *	100	100	aut. *	vand	aut. *	
Dage	7	1	48 h.	7	1	48 h.	7	60 h.	
10									
σ_M MPa	9,8		12,0	22,7	10,2	14,0	18,7	13,6	
26,4									
σ_E MPa	18,1		19,0	276,	16,2	19,0	24,1	21,4	
26,4									
15									
E_M GPa	10,5			23,9	10,6	19,2	19,6	34,0	

*) autoklavering

- Fig. 3 viser et diagram over bøjningsspændingen som funktion af bøjningen for én af prøverne fra forsøg 3 hærdet ved 20°C i 7 dage. Tykkelse 10,6 mm. Den formelle bøjningsspænding er ordinat og bøjningen abscisse. Pladen er meget stiv, indtil der sker brud i matricen. Derefter bæres belastningen i det store og hele af fibre, og prøven kan bære en ekstra belastning på 57%, medens den bøjer 1 mm målt over en længde på ca. 60 mm.
- Fig. 4 er spændings/tøjningsdiagrammer ved trækforsøg for den prøve, der er fremstillet ifølge henholdsvis forsøg 1, hærdet ved 80°C i 1 dag, og prøven fremstillet ifølge forsøg 2, hærdet ved 80°C i 1 dag. Materialet er meget stift, indtil der forekommer revner i matricen. Herefter bæres belastningen af fibre.
- Fig. 5 er en tegning af et scanning-elektronmikroskopisk fotografi af en 30 µm tyk polypropylenfiber ved brudfladen af en af prøverne.

En prøve fra forsøg 3 hærdet ved 20°C i 7 dage hærdes yderligere under i det væsentlige samme betingelser i ca. 3 uger og underkastes derefter en bestemmelse af mængden af frysbar vand.

Bestemmelsen blev udført ved differentialkalorimetri, hvor prøven er afkølet ned til -50°C . Der blev kun fundet meget lidt frysbar vand - nemlig 5 mg pr. gram af prøven - der frøs mellem -40 og -45°C . Et materiale, der viser sådanne egenskaber, må betragtes som fuldtud
5 modstandsdygtigt over for frostangreb.

Eksempel 3.

Der blev udført forsøg med forskellige typer af fine fyldmaterialer for at bestemme det vandbehov, der er nødvendigt til opnåelse af den flydende til plastiske konsistens hos den masse, der skal hærdes. Der
10 udførtes følgende 4 serier:

- 1) Støbning af cementmørtel med silicastøv.
- 2) Støbning af cementmørtel med det samme volumen (som silicastøvet i 1)) af relativt fint kalk "Microdan 5", som er noget finere end cement, men ikke så fint som silicastøv.
- 15 3) Støbning af cementmørtel plus fyldmateriale (samme volumenkoncentration som fyldmaterialerne i 1) og 2)) af den samme cementfinhed (da fyldmaterialet er egentlig Portland cement (referenceblanding)).
- 4) Støbning af en lignende blanding som i 1), men af en noget blødere konsistens indeholdende overhakkede stålfibre i en volumenkoncentration på fra 1 til 5%.
- 20

I alle serierne anvendtes følgende fælles komponenter (angivet for én batch); i serie 4) anvendtes batches af dobbelt størrelse:

25	Kvartssand:	1 - 4 mm	2763 g
		0,25 - 1 mm	1380 g
		0 - 0,25 mm	693 g
	Portland cement:		2706 g
	Mighty (tørt pulver):		107 g

Følgende komponenter var forskellige:

	<i>Serie 1</i>	Fyldmateriale: silicastøv	645 g
		vand ^{*)} (total)	444 g
5	<i>Serie 2</i>	Fyldmateriale: Microdan 5	790 g
		vand ^{*)} (total)	620 g
	<i>Serie 3</i>	Fyldmateriale: Portland cement	906 g
		vand ^{*)} (total)	720 g
10	<i>Serie 4</i>	Fyldmateriale: silicastøv	645 g
	(blødere mør- tel for fiber- armerede tegl- sten)	vand ^{*)} (total) stålfibre	570 g 250-500-1000-1242 g

- 15 *) Mængden af vand blev bestemt med hensyn til opnåelse af den samme konsistens i blanding og støbning.

Blanding og støbning.

Blandingen udføres i en æltemaskine med planetbevægelse under anvendelse af en blandeskovl. Der anvendes følgende fremgangsmåde:

- 20 1) Tørblanding af sand, cement + fyldmateriale i 5 minutter.
- 2) Tilsætning af størsteparten af det vand, der ikke udgør en del af Mighty-opløsningen. Ca. 50 ml af vandet beholdes til senere brug som skyllevand. Blandingen fortsættes i 5 minutter.
- 25 3) Tilsætning af Mighty-opløsning (107 g Mighty + 215 g vand - eller multipla heraf, blandet på en rysteblander) med efterfølgende rensning af beholderen med de ovennævnte 50 ml vand for at sikre, at hele Mighty-opløsningen er inkorporeret i blandingen. Blandingen fortsættes i ca. 10 minutter.

Mørtelblandingerne i serierne 1, 2 og 3 opfører sig som en højviskos væske og støbes i cylindriske forme på et standard vibrationsbord (50 Hz). Støbetiden er ca. 1 minut. Prøverne (i lukkede forme) hærdes i vand ved 20°C. Mørtelblandingerne i serie 4 (dobbelt størrelse) var
5 betydelig blødere.

I serie 4 hældes stålfibre i blandingsbeholderen efter den endelige blanding af mørtelen. Der anvendes fire forskellige doseringer, nemlig henholdsvis 1, 2, 4, og ca. 5 rumfangsprocent. Blandingen fortsættes i yderligere 5 minutter, hvorefter fliser af en størrelse på 5 x 30 x
10 40 cm støbes på vibrationsbordet.

Efter hærkning i ca. 24 timer i formene (cylindriske forme og flise-forme), tages emnerne ud af formene, og deres densitet bestemmes ved henholdsvis vejning i luft og nedsækning i vand.

Følgende tabel giver et indtryk af pakningstætheden i forskellige
15 former for mørtel:

TABEL III

Serie nr.	1	2	3	4
Fyldmaterialetype	silica-støv	Microdan 5	Portland cement	silica-støv
20 Konsistens	plastisk til viskos	plastisk til viskos	plastisk til viskos	blød
		(volumen-forhold)		
25 <u>Væske*</u>	0,44	0,74	0,84	0,55
Fast stof**				
<u>Væske*</u>	0,31	0,42	0,46	0,35
Fast stof + væske				
<u>Fast stof</u>	0,69	0,58	0,54	0,65
Fast stof + væske				

Tabel III fortsat

Serie nr.	1	2	3	4
Fyldmaterialetype	silica-støv	Microdan 5	Portland cement	silica-støv
5 Konsistens	plastisk til viskos	plastisk til viskos	plastisk til viskos	blød
Vand x pw	0,12	0,17	0,20	0,16
Fast stof x pc				
10				

* Mighty i opløst tilstand indgår i væsken.

** Det faste stof er cement + fyldmateriale.

pw: Densiteten af vand.

pc: Densiteten af cement.

- 15 Volumen-forholdet væske/fast stof varierer fra 0,44 med det usædvanligt fine silicastøv via 0,74 for materialet med et fyldmateriale, som kun er lidt finere end cement, til 0,84 for referencemørtelen, hvor fyldmaterialet er cement. Dette stemmer fuldstændig overens med erfaringen fra pakning af store partikelsystemer. Dette udtrykkes på
- 20 en anden måde i de sidste to rækker. Det er interessant at bemærke, at det såkaldte vand/cement-forhold (vægtforholdet mellem vand og cement) ville være så lavt som 0,12 for silica-cement-systemet, hvis silica havde den samme vægtfylde som cement, i modsætning til 0,20 for ren cement, på trods af at dette volumen (0,20) er usædvanligt
- 25 lavt og kun kan opnås med en høj dosis superplastificeringsmiddel.

Densitetsmålingerne viser, at mørtlerne i de ovennævnte forsøg var tæt pakkede uden nogen kendelig mængde indespærret luft ($\approx 1,2\%$). Der blev fundet følgende densiteter:

	<i>Serie 1</i>	silicastøv	2446 kg/m ³
	<i>Serie 2</i>	Microdan 5	2424 kg/m ³
	<i>Serie 3</i>	cement	2428 kg/m ³
5	<i>Serie 4</i>	silicastøv + 1% stålfibre	2449 kg/m ³
		2% "	2484 kg/m ³
		4% "	2619 kg/m ³
		ca. 5% "	2665 kg/m ³

- 10 Mængden af Mighty i ovennævnte materialer er høj, hvilket fremgår af nedennævnte forhold:

Mighty/fyldmateriale 0,23

Mighty/total fast stof 0,06

Mighty/vand 0,15

- 15 Dette viser, at dispergeringsmidlet (organiske molekyler) optager megen plads, dvs. 15% i forhold til vandet, og mere end 20% i forhold til det fine fyldmateriale.

- 20 For at opnå en indikation af kvaliteten af cement/silicastøvmørtelen, blev én af cylindrene fra serie 1 trykprøvet efter hærdning i vand ved 20°C i to dage og autoklaving ved 214°C og 20 atmosfære i ca. 24 timers (i vand). Trykstyrken var 161,2 MPa.

Eksempel 4.

Fremstilling af de i eksempel 2 anvendte polypropylenfibre.

- 25 Det anvendte polypropylen er GWE 23 fra ICI med et smelteindeks på 3 g/10 minutter målt ifølge DIN MFI 230/2,16.

I et standardanlæg til ekstrudering/strækning ekstruderes polypropylenet i en blæst rørformet film ved en ekstrudertemperatur på 180 - 220°C, og den rørformede film afkøles med køleluft ved 18-20°C og skæres ud i 2 filmbånd.

- 5 Fra den trækstation, der følger efter ekstruderen, føres filmen gennem en varmluftovn med en lufttemperatur på 180°C og en lufthastighed på 25 m/sekund. Ved anvendelsen af større valsehastighed i den strækstation, der følger efter varmluftovnen, strækkes filmen i forholdet 1:17. Derefter varmestabiliseres filmen ved passage gennem en
- 10 varmluftovn med en lufttemperatur på 180°C og en lufthastighed på 25 m/sekund, idet filmhastigheden er ca. 90 m/sekund. Filmtykkelsen er da 20 µm.

- Filmen fibrilleres til dannelse af fibre på fra 2 til 30 dtex ved hjælp af en Reifenhäuser FI-S-0800-03-01-fibrillator med 13 nåle pr. cm i
- 15 hver af to efter hinanden følgende forskudte nålerækker anbragt med den samme afstand som mellemrummet mellem to nåle. Fibrilleringsforholdet (= forholdet mellem filmfremføringshastigheden og periferihastigheden). Hydrofil avivage (Henkel LW 421) påføres som en 1:9 vandig opslæmning, og fibrene skæres i længder på 6 mm i en stabel-
- 20 skærer.

Eksempel 5.

- Der udføres forsøg med forskellige silica/silica + cement-forhold med anvendelse af beton af samme komposition som i eksempel 1 hvad angår sten, sand, den samlede volumenmængde af pulver (Portland
- 25 cement + silica) og Mighty.

- I forsøgene varieres forholdet mellem silica og Portland cement + silica mellem 0, 10, 20, 30, 40 og 50 volumenprocent. I de enkelte tilfælde, tilpasses mængden af vand således, at den friske beton opnår i det væsentlige samme konsistens (målt ved hjælp af spredningskegle) som
- 30 i eksempel 1. Blandings- og støbningsprocedurerne er de samme som i eksempel 1.

Fra hver af de 6 kompositioner blev der fremstillet to 35 liters batches, som blev støbt i 16 betoncylindre på 10 x 20 cm, der blev opbevaret i vand ved 20°C.

- For hver blanding blev der afprøvet to prøver efter 28 dage, hvilket
5 betyder, at for hver af de 6 kompositioner blev 4 prøver afprøvet.

Spredningen på forsøgsresultaterne var af samme størrelse som i eksempel 1.

Middelværdierne er angivet i nedenstående tabel:

TABEL IV

- 10 Trykstyrken for betoncylindre på 10^ø x 20 cm indeholdende forskellige mængder af silicastøv i beton med konstant samlet volumen af Portland cement + silica. Prøverne har været opbevaret i vand ved 20°C i 28 dage.

- 15 Volumenforhold mellem silica

og silica + cement, %	0	10	20	30	40	50
Trykstyrke, MPa	84,5	109,6	118,5	119,0	117,2	112,9

- 20 Eksempel 6.

- Små prøver af en kompleks form (en 1:40 model af en tetrapode til
anvendelse i hydrauliske modelforsøg i forbindelse med havnekon-
struktioner) støbes fra en almindelig superplastificeret cementmørtel
med lavt vand/cement-forhold. Der anvendes en usædvanlig stor
25 mængde superplastificeringsmiddel. Når støbningen er tilendebragt,
bemærkes det, at der sker intern væsketransport med resulterende
bleeding og intern separation, hvilket resulterer i modeller med en
dårlig overfladekvalitet.

Denne fremgangsmåde gentages, men denne gang erstattes 10% af cementen med silicastøv, medens der stadig anvendes en usædvanlig stor mængde superplastificeringsmiddel. Denne gang sker der ingen bleeding, og der opnås en fuldstændig tilfredsstillende overflade.

5 Eksempel 7.

Sammenligning mellem mørtel fremstillet af Portland cement og aluminiumholdig cement.

- Der udføres forsøg med to forskellige dispergeringsmidler - Mighty og natriumtripolyphosphat - anvendt i henholdsvis silica-cementmørtel med Portland cement og aluminiumholdig cement for at konstatere det nødvendige vandbehov til opnåelse af en flydende til plastisk konsistens af den masse, der skal støbes.

De følgende 5 serier forsøg blev udført:

1. Støbning af cementmørtel med en bindemiddelmatrix bestående af 2706 g Portland cement og 645 g silicastøv i fem forskellige batches indeholdende henholdsvis 164, 82, 41, 20,5 og 0 g Mighty (tørt pulver).
2. Støbning af cementmørtel med en bindemiddelmatrix bestående af 1813 g Portland cement og 1290 g silicastøv i fem forskellige batches indeholdende henholdsvis 164, 82, 41, 20,5 og 0 g Mighty (tørt pulver).
3. Støbning af cementmørtel med en bindemiddelmatrix svarende til serie 2 med den undtagelse, at Portland cement erstattes med 1725 g aluminiumholdig cement, og at batchen indeholdende 20,5 g Mighty udelades.
4. Støbning af to batches cementmørtel med en bindemiddelmatrix bestående af 1290 g silicastøv, hvorhos de to batches indeholder næsten samme mængde natriumtripolyphosphat (14,4 og 12,8 g, bereg-

net på det tørre pulver), men med forskellige typer cement, dvs. 1725 g aluminiumholdigt cement i den første batch og 1813 g Portland cement i den anden batch.

5. Støbning af fire batches mørtel med en bindemiddelmatrix indeholdende 3626 g Portland cement uden silicastøv under anvendelse af henholdsvis 82, 41, 20,5 og 0 g Mighty (tørt pulver).

Alle fem serier indeholder følgende fælles komponenter (angivet for én batch):

10	Kvartssand	1	- 4	mm	2763 g
		0,25	- 1	mm	1380 g
		0	- 0,25	mm	693 g

Rumfanget af fint pulver (cement + silicastøv) er det samme i alle blandinger, nemlig ca. 1160 cm^3 .

- 15 Vandbehovet, dvs. den mængde vand, der anvendes i de forskellige blandinger for at opnå den angivne konsistens, konstateres ved prøveblanding. Vandbehovet fremgår af tabellen. Kolonnen til højre angiver rumfanget af vand i forhold til rumfanget af cement + silicastøv.

Blanding.

- 20 Blandingen udføres i en æltemaskine med planetbevægelse under anvendelse af en blandeskovl. I batches med Mighty anvendes følgende fremgangsmåde:

- 1) tørblanding af sand, cement + silicastøv i 5 minutter,
- 2) tilsætning af størstedelen af vandet og fortsat blanding i 5 minutter (som i eksempel 3),
- 25 3) tilsætning af en opløsning af dispergeringsmidlet (en opløsning af Mighty-pulver i vand i vægtforholdet 1:2) og blanding i 10 - 20 minutter.

- I batches uden dispergeringsmiddel foretages der vådblanding i 5 - 10 minutter. I batches med natriumtripolyphosphat tilsættes 400 - 500 g af en 3,2% opløsning af natriumtripolyphosphat direkte til den tørre blanding. I blandinger der kræver mere vand, tilsættes dette bagefter
- 5 under vådblandingen.

- Konsistensen bedømmes ved måling af spredningen af den kegle af materialet, der dannes ved at hælde materialet i en 5 cm høj kegleformet messingform med en bunddiameter på 10 cm og en øverste diameter på 7,1 cm på et til afprøvning af hydraulisk cement (ASTM
- 10 C 230-368) beregnet faldbord med messingoverflade, og derefter fjerne formen. Materialets diameter måles a) umiddelbart efter fjernelse af formen, b) efter 10 stød og c) efter 20 stød.

Konsistensen betragtes som værende af den ønskede værdi når diameteren er på ca. 14 cm efter 10 stød og på 16 cm efter 20 stød.

- 15 I nogle tilfælde blev vandbehovet bestemt ved interpolation fra forsøg med for meget vand (for stor diameter) og for lidt vand (for lille diameter).

TABEL V

Vandbehov udtrykt i gram vand pr. batch og i forhold til den samlede mængde fint pulver (cement + silicastøv) på volumenbasis, idet rumfanget af det fine pulver er det samme i alle blandinger (1160 cm³).
5

	Serie nr. 1	2706 g Portland cement 645 g silicastøv	
10	Mighty (pulver)	Vandbehov	
	gram	gram	volumen-forhold
	164	500	0,43
	82	500	0,43
	41	530	0,46
15	20,5	710	0,61
	0	1200	1,03
20	Serie nr. 2	1813 g Portland cement 1290 g silicastøv	
	Mighty (pulver)	Vandbehov	
	gram	gram	volumen-forhold
	164	550	0,47
25	82	550	0,47
	41	580	0,50
	20,5	860	0,74
	0	1500	1,29
30	Serie nr. 3	1725 g aluminiumholdig cement 1290 g silicastøv	

	Mighty (pulver)	Vandbehov	
	gram	gram	volumen-forhold
5	164	490	0,42
	82	490	0,42
	41	>530	>0,46
	0	1090	0,94
10	Serie nr. 4	1290 g silicastøv ca. 14 g natriumtripolyphosphat (STP)	
	Cement + STP (pulver)	Vandbehov	
15	gram	gram	volumen-forhold
	aluminiumholdig cement 1725	>436 *	>0,37
	+ STP 14,4		
	Portland cement 1813		
20	+ STP 12,8	>1287 **	<1,11

*) Visuelt bedømt synes mørtelen tilstrækkelig flydende, men keglens diameter var kun 10 cm.

25 **) Blandingens konsistens var som stift skum. Efter yderligere tilsætning af 40 g Mighty-opløsning 1:2, blev denne blanding let-flydende.

Serie nr. 5		3626 gram Portland cement ingen silicastøv	
5	Mighty (pulver) gram	Vandbehov	
		gram	volumen-forhold
10	82	760	0,66
	41	760	0,66
	20,5	840	0,72
	0	~ 1140	0,98

Kommentarer til forsøgsresultaterne.

1. Blandinger med Portland cement, silicastøv og relativt store mængder Mighty har et meget lille vandbehov: 0,42 - 0,47 på volumenbasis (svarende til et vand/cement + silica-forhold på 0,15 - 0,18 på vægtbasis).
2. I sammenligning med blandinger uden dispergeringsmiddel reduceres vandbehovet til mellem $\frac{1}{2}$ og $\frac{1}{3}$.
3. I sammenligning med blandinger uden silicastøv (kun Portland cement) er vandbehovet for blandinger med henholdsvis 30 og 50 volumenprocent silicastøv uden Mighty henholdsvis 5 og 32% højere end for blandinger med ren cement, medens vandbehovet for de tilsvarende blandinger med en stor dosis Mighty er henholdsvis 34 og 28% mindre end i tilsvarende blandinger med ren cement og stor dosis Migthy.
4. I et system af aluminiumholdig cement og silicastøv opnås det samme lave vandbehov ved en stor dosis Mighty som i et system af Portland cement og silicastøv.

5. Natriumtripolyphosphat har en gunstig indflydelse på blandinger af aluminiumholdig cement og silicastøv, men har ingen indflydelse (højt vandbehov) på tilsvarende blandinger med Portland cement.

Eksempel 8.

5 Fryseforsøg på betoncylindre.

En betoncylinder med en diameter på 10 cm og en højde på 20 cm fremstilles af Portland cement, silicastøv og Mighty (en prøve fra den samme charge som beskrevet i eksempel 1). Før afprøvningen opbevares cylinderen i vand ved 20°C i næsten 5 måneder. Sammen med 4
10 referenceprøver underkastes cylinderen et meget hårdt fryseforsøg, som normalt ødelægger al beton på mindre en 2 - 3 uger. Referenceprøverne er 1 cylinder med en diameter på 15 cm og en højde på 30 cm af en beton med et vand/cement-forhold på 0,7, 1 cylinder med en diameter på 15 cm og en højde på 30 cm af en beton med et vand/
15 cement-forhold på 0,4, og 2 cylindre med diametre på 10 cm og højder på 20 cm af en høj kvalitetsbeton med 600 kg cement/m³ og et vand/cement-forhold på ca. 0,25 fremstillet med en stor dosis Mighty, men uden silica. Alle disse prøver er støbt før prøven med cement, silica-støv og Mighty.

20 Forsøget omfatter følgende påvirkninger af prøverne:

Hver tirsdag, onsdag og torsdag udføres følgende cyklus:

25

optøning i en 7,5%'s natriumchloridopløsning ved 20°C fra kl. 8 til 10, tørring i en oven ved 105°C fra kl. 10 til 14,

opbevaring i en 7,5%'s natriumchloridopløsning ved 20°C fra kl. 14 til 16,

opbevaring i en fryser ved -20°C
fra kl. 16 til 8 næste dag,

Hver fredag udførtes
følgende cyklus:

5

optøning i 7,5% natriumchlorid-
opløsning ved 20°C fra kl. 8 til 10,

tørring i en ovn ved 10°C
fra kl. 10 til 14,

10

opbevaring i 7,5% natriumchlorid-
opløsning ved 20°C til mandag
kl. 10.

Ødelæggelsen af prøverne blev bedømt visuelt og ved måling af ultralydhastigheden (et fald i ultralydhastigheden angiver ødelæggelse af strukturen).

Resultater.

- 15 Efter 3 uger var alle referenceprøverne ødelagt, idet ødelæggelsesstadiet defineres som det stadium, hvor ultralydhastigheden falder til mindre end halvdelen af den oprindelige værdi. Ultralydhastigheden i det silicastøvholdige prøveemne forblev i det væsentlige uændret.

- 20 Efter 3 måneder var ultralydhastigheden i dette prøveemne stadig i det væsentlige uændret.

Efter 6 måneder var ultralydhastigheden faldet til ca. 65%, og først efter 9 måneder var ultralydhastigheden faldet til halvdelen af den oprindelige værdi.

Kommentarer til forsøgsresultaterne.

- 25 Forsøgene viser at beton og lignende produkter fremstillet med den nye tætte cement-silicamatrix har stærkt forbedret modstandsdygtig-

hed over for frysning-optøning i sammenligning med tilsvarende produkter fremstillet med den traditionelle cementbindemiddelmatrix.

Eksempel 9.

Høj kvalitetsmørtel.

- 5 Der fremstilles fire forskellige mørtelblandinger, alle på basis af hvid Portland cement, silicastøv og Mighty, men med forskellige typer pulver som erstatning for noget af det hvide Portland cement:

I alle blandingerne anvendes følgende fælles komponenter (angivet for én batch):

10			
	Kvartssand	1 - 4 mm	2763 g
		0,25 - 1 mm	1380 g
		0 - 0,25 mm	693 g
	Silicastøv		645 g
15	42% Mighty-opløsning		195 g
	Vand		387 g

Følgende komponenter var forskellige:

20	Blanding nr.	1	2	3	4
	Hvid Portland cement	2706	1804	1804	1804
	Fin flyveaske ($5255 \text{ cm}^2/\text{g}$)		694		
	Fint sand ($5016 \text{ cm}^2/\text{g}$)			765	
	Fin hvid cement ($8745 \text{ cm}^2/\text{g}$)			902	
25					

Rumfanget af det fine pulver holdes konstant på ca. 1160 cm^3 .

Blanding.

Blandingen udføres som beskrevet i eksempel 7. Konsistensen er blød.

Støbning og hærkning.

- 5 Fra hver batch støbes med let vibration 2 cylindre med en diameter på 10 cm og en højde på 20 cm med let vibration. Cylinderen fra blanding nr. 1 opbevares i en lukket form i ca. 4 dage ved 60°C og 2 dage i vand ved 20°C , medens de resterende cylindre oplagres i 22 timer ved 80°C i den lukkede form.
- 10 Afprøvning.

Trykstyrken bestemmes. Resultaterne fremgår af tabellen:

	Nr.	Blanding - 1/3 af cementen erstattet med	Hærdning	Trykstyrke (MPa)
15	1	-	4 dage 60°C	179
	2	flyveaske	22 h. 80°C	160
	3	fint sand	22 h. 80°C	150
	4	fin cement	22 h. 80°C	164

- 20 Kommentarer til forsøgsresultaterne.

- 25 Forsøgene viser en meget høj styrke af bindemiddelmatricen. I alle tilfælde går bruddet gennem kvartspartiklerne, hvilket betyder, at styrkeniveauet uden tvivl kan øges betydeligt ved anvendelse af et stærkere sandmateriale. Herudover viser resultaterne, at det er muligt at erstatte dele af Portland cement med en anden pulver af en finhed som cement eller noget finere (flyveaske og fintmalet sand). Endelig viser resultaterne, at det er muligt at anvende en ændret cement-kornstørrelsesfordeling, i dette tilfælde vist ved at erstatte

1/3 af den almindelige hvide Portland cement med en fintmalet hvid Portland cement.

Eksempel 10.

Fiksering af glatte 6 mm stålstænger.

- 5 Meget glatte stålstænger med en diameter på 6 mm indstøbes i silica-cementmørtel (trykstyrke 179 MPa) fremstillet som beskrevet i eksempel 9, serie 1, og i referencemørtel (trykstyrke 38 MPa) fremstillet ud fra almindelig mørtel med den samme type hvid Portland cement, men uden silicastøv og uden Mighty, og med et vand/cement-forhold
- 10 på 0,5. Stængerne støbes ind i mørtelen til en dybde på 60 mm, idet 100 mm af stængerne rager ud fra prøven til fiksering i en testmaskine. Silica-cementmørtel- og referencemørtelprøverne opbevares som nævnt i eksempel 9, serie 1, før testningen.

- 15 Den styrke, der er nødvendig til at trække stålstængerne ud af mørtelen, samt kraftdeformationskurverne registreres på en Instron-maskine. Ud fra disse data beregnes udtrækningsarbejdet, den gennemsnitlige forskydningsspænding langs overfladen af stålstængerne og trækspændingen i stålstængerne.

- 20 Resultaterne fremgår af nedenstående tabel, idet det angivne arbejde omfatter udtrækning af 10 mm stålstænger:

Mørteltype	Max. styrke KN	Arbejde NM	Max. g.snitl. g.snitl. forskydn.- spænding MPa	Max. g.snitl. trækspænding i stænger MPa
Cement-silica	9,25	61,5	8,19	327
Cement-silica	9,25	56,1	8,19	327
Cement-silica	5,00	42,0	4,42	176 !

Mørteltype	Max. styrke KN	Arbejde NM	Max. g.snitl. forskydn.- spænding MPa	Max. g.snitl. trækspænding i stænger MPa
5				
Reference	1,66	5,8	1,47	52
Reference	2,13	8,2	1,88	75

- 10 ! Resultaterne af dette tilsyneladende ukarakteristiske forsøg er ikke indeholdt i de nedenstående kommentarer.

Kommentarer til forsøgsresultaterne.

- 15 Forsøgene blev udført med stålstænger, som er betydeligt glattere end den armering, der anvendes i almindeligt armeret beton (med en overflade, der ligner poleret stål og uden korrosion). På trods af dette blev der opnået en usædvanlig god fiksering af stængerne i silica-cementmørtelen. På trods af den meget korte dybde, hvori stængerne var støbt i prøveemnerne (6 cm), var en styrke på 70% af stålets flydespænding nødvendig til at trække stængerne ud. Det skal bemærkes, at modstanden mod udtrækning er 4 - 6 gange højere end i 20 referencemørtelen, hvilket er omtrentlig forholdet mellem materialernes trykstyrke. Arbejdet med at trække stængerne ud var yderligere forøget, idet dette arbejde var 8 - 10 gange større i silica-cementmørtelen end i den normale cementmørtel.

- 25 Eksempel 11.

Udfyldning af mørtel (grouting).

En mørtel med sandpartikler på op til 4 mm fremstilles med det formål at vurdere muligheden for fremstilling af let-flydende udfyldningsmørtel med et stort indhold af temmelig groft sand og for at påvise en

blandingssekvens, der er velegnet til præfabrikation af udfyldningsmaterialer på en sådan måde, at der kun skal tilsættes vand på brugstedet. De komponenter, der anvendes i mørtelen, ligner de i eksempel 9, blanding 1 anvendte, dog er mængden af Mighty og vandindholdet lidt højere. Blandingsudstyret er det samme som i eksempel 9. I blandingen anvendes følgende komponenter:

	Hvid Portland cement	2706 g
	Kvartssand	1 - 4 mm 2763 g
10		0,25 - 1 mm 1380 g
		0 - 0,25 mm 693 g
	Silicastøv	645 g
	Vand	600 g
	Mighty (tørt pulver)	120 g

15

Blanding.

Cement + silica + sand + tørt Mighty-pulver tørblendes i 15 minutter. Derefter tilsættes 500 g vand, og der blandes i 5 minutter, hvorefter der tilsættes 100 g vand, og der blandes i 5 minutter. Blandingskonsistens efter tilsætning af 500 g vand i 3 minutter var, visuelt bedømt, meget lig konsistensen i eksempel 9, blanding nr. 1, som indeholder den samme mængde vand (på trods af den ændrede blandingssekvens). Konsistensen efter tilsætning af yderligere 100 g vand var meget blød. Den bløde mørtel hældes i en 2,5 meter lang smal plastslange (indre diameter 18 mm) arrangeret i U-form, hvor U'ets ender peger opad og er 90 cm lange. Mørtelen hældes i den U-formede plastslange gennem en tragt med et skaft på 17 cm og en indre diameter på 12 mm. For at undgå blokering ved den smalle åbning af tragten (diameteren er kun 3 gange så stor som de største partikler) bevæges en stålstang med en diameter på 6 mm op og ned i tragtens åbning. Mørtelen flyder let som en middel-viskos væske og udfylder slangen helt. Massen stiger faktisk en anelse højere i den frie ende af slangen end i påfyldningsenden, muligvis på grund af stålstangens pumpning.

Kommentarer til resultaterne.

Forsøget demonstrerer muligheden for pumpning af et udfyldningsmateriale, der indeholder en stor mængde grovere sand som en flydende sammenhængende masse. Desuden påvises også muligheden for at
5 forblende tørstof, der indeholder dispergeringsmiddel.

PATENTKRAV

1. Formet genstand, der indeholder en sammenhængende matrix, hvilken matrix omfatter

5 A) uorganiske faste partikler af en størrelse på fra 50 Å til 0,5 μm , eller en sammenhængende struktur dannet ud fra sådanne partikler, og

10 B) faste partikler med en størrelse på 0,5 - 100 μm , og som er mindst én størrelsesorden større end de respektive partikler nævnt under A), eller en sammenhængende struktur dannet ud fra sådanne partikler,

og eventuelt

C) yderligere legemer, som er forskellige fra de respektive legemer B, og som har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partiklerne A),

15 k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne B) er tæt pakkede, idet den tætte pakning er i det væsentlige en pakning svarende til den, der kan opnås ved nænsom mekanisk påvirkning på et system af geometrisk ens formede store partikler, hvor låsende overfladekræfter ikke har nogen væsentlig virkning, at partiklerne A), eventuelt i
20 form af en sammenhængende struktur, som er dannet deraf, er homogent fordelt i rummet mellem partiklerne B), og at der er anvendt et i det pågældende system effektivt overfladeaktivt dispergeringsmiddel i en mængde, der er tilstrækkelig til i systemet at sikre den homogene fordeling af partiklerne A, således fx i et system, hvor partiklerne
25 A er silicastøv-partikler med et specifikt overfladeareal på ca. 250.000 cm^2/g , og partiklerne B er Portland cement-partikler, typisk i en mængde på 1-4%, beregnet på den samlede vægt af Portland cement og silicastøv.

2. Formet genstand, ifølge krav 1,
 k e n d e t e g n e t ved, at når den formede genstand ikke er
 valgt blandt gruppen bestående af in situ-støbte oliebohulvægge;
 kanaludfyldninger; revneudfyldninger; ark, plader og tagsten af
 5 tyndvægget plan eller korrugeret form; anti-korrosionsbeskyttelses-
 dæklag påført på stål- og betonlegemer; ledninger; rør; elektrisk
 isolerende legemer; afskærmning mod radioaktiv stråling; og beholde-
 re, er følgende forbehold gældende:

10 1) når yderligere legemer C ikke er til stede eller er til stede og
 består af sand og/eller sten, er mindst 20 vægtprocent af partik-
 lerne B Portland cement, og
 2) når partiklerne B ikke har en molekylestruktur, der er for-
 skellig fra molekylestrukturen hos partiklerne A, er den formede
 genstand valgt blandt gruppen bestående af genstande fremstillet
 15 ved formning i et område med lav spænding på mindre end 5
 kg/cm^2 , fortrinsvis mindre end 100 g/cm^2 , genstande med mindst
 én dimension på mindst én meter og et mindste tværsnit på mindst
 $0,1 \text{ m}^2$, og genstande med en kompleks form, som ikke tillader, at
 genstanden dannes ved pulverkomprimering.

20 3. Formet genstand ifølge krav 1 eller 2,
 k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne A er tæt pakkede, eller at
 den sammenhængende struktur A er dannet ud fra sådanne tæ pak-
 kede partikler A.

25 4. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
 k e n d e t e g n e t ved, at en del af partiklerne B er i sig selv
 svage partikler af en sådan styrke og stivhed, at de i væsentlig grad
 ville blive deformeret eller knust under tryk, der er større end 5
 kg/cm^2 påført en pulvermasse bestående af partiklerne, hvilke partik-
 ler har bibeholdt deres geometriske identitet under formningsproces-
 30 sen.

5. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
 k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne A er i sig selv svage par-
 tikler af en sådan styrke og stivhed, at de i væsentlig grad ville

blive deformeret eller knust under tryk, der er større end 5 kg/cm^2 påført en pulvermasse bestående af partiklerne, hvilke partikler har bibeholdt deres geometriske identitet under formningsprocessen.

6. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
5 k e n d e t e g n e t ved, at de yderligere legemer C er valgt blandt gruppen bestående af sand, sten polystyrenlegemer, herunder polystyrenkugler, ekspanderet ler, hule glaslegemer, herunder hule glaskugler, ekspanderet skiferler, naturligt let tilslagsmateriale, gasbobler, metalstænger, herunder stålstænger, fibre, herunder me-
10 talfibre såsom stålfibre, plastfibre, Kevlar-fibre, glasfibre, asbestfibre, cellulosefibre, mineralske fibre, højtemperaturfibre, whiskers, herunder uorganiske ikke-metalliske whiskers såsom grafit og Al_2O_3 -whiskers og metalliske whiskers såsom jernwhiskers.

7. Formet genstand ifølge krav 6,
15 k e n d e t e g n e t ved, at de yderligere legemer C er i sig selv svage faste legemer af en sådan styrke og stivhed, at de i det væsentlige ville blive deformeret eller knust under tryk, der er større end 5 kg/cm^2 påført en pulvermasse bestående af partiklerne, hvilke partikler har bibeholdt deres geometriske identitet under formnings-
20 processen.

8. Formet genstand ifølge krav 6 eller 7,
k e n d e t e g n e t ved, at de yderligere legemer C er tæt pak-
kede.

9. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
25 k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne B er partikler, som hærder ved partiel opløsning i en væske, kemisk reaktion i den opløste fase og udfældning af et reaktionsprodukt.

10. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
30 k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne A er partikler, som hærder ved partiel opløsning i en væske, kemisk reaktion i opløsningen og udfældning af et reaktionsprodukt.

11. Formet genstand ifølge krav 9 og 10,
k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne A viser en væsentlig lavere reaktivitet end partiklerne B, eller i det væsentlige ingen reaktivitet.
- 5 12. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne B omfatter mindst 20 vægtprocent Portland cement-partikler, især mindst 50 vægtprocent Portland cement-partikler.
- 10 13. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at det overfladeaktive dispergeringsmiddel er anvendt i en mængde på 1-4 vægtprocent, beregnet på vægten af partiklerne A+B.
- 15 14. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at det overfladeaktive dispergeringsmiddel er et betonsuperplastificeringsmiddel.
15. Formet genstand ifølge krav 14,
20 k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne B omfatter partikler valgt blandt fint sand, flyveaske og fint kalk.
16. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne A er silicastøv-partikler
25 med et specifikt overfladeareal på ca. 50.000 - 2.000.000 cm²/g, især ca. 250.000 cm²/g.
17. Formet genstand ifølge krav 16,
k e n d e t e g n e t ved, at silicastøv-partiklerne er til stede i et rumfang, der er 0,1-50 rumfangsprocent, fortrinsvis 5-50 rumfangs-
30 procent, især 10-30 rumfangsprocent, af det samlede rumfang af partiklerne A + B.

18. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at den som yderligere legemer C indeholder sand og sten.
- 5 19. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at den som yderligere legemer C indeholder fibre.
- 10 20. Formet genstand ifølge krav 19,
k e n d e t e g n e t ved, at fibrene er valgt blandt gruppen bestående af metalfibre, herunder stålfibre, mineralske fibre, herunder glasfibre og asbestfibre og højtemperaturfibre, kulfibre, og organiske fibre, herunder plastfibre.
- 15 21. Formet genstand ifølge krav 20,
k e n d e t e g n e t ved, at fibrene er overhakkede fibre eller forgarn eller stabelfibre, eller kontinuerlige fibre eller garn eller reb, eventuelt i form af fibernet eller -væv.
- 20 22. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere indeholder armeringsstål som stænger eller stave.
23. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af kravene 20-22,
k e n d e t e g n e t ved, at stængerne, stavene eller fibrene er forspændte.
- 25 24. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af kravene 19-23,
k e n d e t e g n e t ved, at den i et hvilket som helst af de foregående krav definerede matrix kun udgør en del af genstandens samlede bindemiddelmatrix og hovedsaglig er arrangeret rundt om armeringsfibre eller stænger i genstanden.

25. Formet genstand ifølge krav 24,
k e n d e t e g n e t ved, at den i et hvilket som helst af de foregående krav definerede matrix er en matrix af hærdet udfyldningsmørtel i efterspændt beton.
- 5 26. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af kravene 20-22,
k e n d e t e g n e t ved, at de yderligere legemer C (fibre, stænger eller stave) har bibeholdt deres geometriske identitet under formningsprocessen.
- 10 27. Formet genstand ifølge et hvilket som helst eller flere af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at denne genstand er et ark eller en plade af tyndvægget plan eller korrugeret form; en ledning; et rør; en ildfast foring eller en komponent af ildfast foring; et beskyttelsesovertræk såsom et beskyttelsesovertræk påført stål, almindeligt beton
15 murværk, fortove og veje; et tagbeklædningsmateriale såsom en tagplade eller tagsten; en afskærmning mod radioaktiv stråling; en havbundskonstruktion til anvendelse på dybt vand; en beholder; en in situ-støbt olieborhulvæg; eller et bærende element i konstruktioner såsom en bjælke, en skal eller en søjle, typisk som armeret beton,
20 ton, især som forspændt beton.
28. Formet genstand ifølge krav 27,
k e n d e t e g n e t ved, at dens matrix er fiberarmeret.
29. Kompositmateriale til fremstilling af en formet genstand, hvilket materiale indeholder
- 25 A) uorganiske faste partikler af en størrelse på 50 Å til 0,5 μm og
- B) faste partikler med en størrelse af størrelsesordenen 0,5 - 100 μm , hvilke partikler er mindst én størrelsesorden større end de tilsvarende partikler nævnt under A),

en væske,

et overfladeaktivt dispergeringsmiddel,

og eventuelt

- 5 C) yderligere legemer, som er forskellige fra de respektive legemer B, og som har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partiklerne A,

10 k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne B er tæt pakkede i kompositmaterialet, idet den tætte pakning er i det væsentlige en pakning svarende til den, der kan opnås ved nænsom mekanisk påvirkning på et system af geometrisk ens formede store partikler, hvor låsende overfladekræfter ikke har nogen væsentlig virkning, at partiklerne A er homogent fordelt i rummet mellem partiklerne B, at mængden af væske i det væsentlige svarer til den mængde, som er nødvendig til udfyldning af rummet mellem partiklerne A og B, og at dispergeringsmidlet er et i det pågældende system effektivt overfladeaktivt dispergeringsmiddel, der anvendes i en mængde, som er tilstrækkelig til i det pågældende system at sikre den homogene fordeling af partiklerne A, og til at meddele kompositmaterialet en flydende til plastisk konsistens i et område med lav spænding på mindre end 5 kg/cm², fortrinsvis mindre end 100 g/cm².

30. Kompositmateriale ifølge krav 29,

k e n d e t e g n e t ved, at når yderligere legemer C ikke er til stede eller er til stede og består af sand og/eller sten, er mindst 20 vægtprocent af partiklerne B Portland cement-partikler.

- 25 31. Kompositmateriale til fremstilling af en formet genstand, hvilket materiale består af

A) uorganiske faste partikler med en størrelse på fra 50 Å til 0,5 µm og

B) faste partikler med en størrelse af størrelsesordenen 0,5-100 μm , hvilke partikler er mindst én størrelsesorden større end de respektive partikler nævnt under A)

et overfladeaktivt dispergeringsmiddel,

5 og eventuelt

C) yderligere legemer, som er forskellige fra de respektive legemer B, og som har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partikler A,

10 k e n d e t e g n e t ved, at mængden af partikler B i det væsentlige svarer til tæt pakning deraf i kompositmaterialet, idet den tætte pakning er i det væsentlige en pakning svarende til den, der kan opnås ved nænsom mekanisk påvirkning på et system af geometrisk ens formede store partikler, hvor låsende overfladekræfter ikke har nogen væsentlig virkning, med homogent fordelte partikler A i rummet
15 mellem partiklerne B, og at dispergeringsmidlet er et i det pågældende system effektivt overfladeaktivt dispergeringsmiddel, der anvendes i en mængde, som er tilstrækkelig til at sikre den homogene fordeling af partiklerne A og til at give kompositmaterialet en flydende til plastisk konsistens i et område med lav spænding på mindre
20 end 5 kg/cm^2 , fortrinsvis mindre end 100 g/cm^2 , når en væskemængde, som i det væsentlige svarer til den mængde, der er nødvendig til at udfylde rummene mellem partiklerne A og B, er blevet tilsat.

32. Kompositmateriale ifølge krav 31,

25 k e n d e t e g n e t ved, at når yderligere legemer C ikke er til stede eller er til stede og består af sand og/eller sten, er mindst 20 vægtprocent af partiklerne B Portland cement-partikler.

33. Kompositmateriale ifølge et hvilket som helst af kravene 29-32,

30 k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne A er til stede i et rumfang, der i det væsentlige svarer til tæt pakning til udfyldning af rummet mellem partiklerne B, og det overfladeaktive dispergerings-

middel er til stede i en mængde, der er tilstrækkelig til at give tæt pakning af partiklerne A i et område med lav spænding på mindre end 5 kg/cm^2 , fortrinsvis mindre end 100 g/cm^2 .

34. Kompositmateriale ifølge et hvilket som helst af kravene 29-33,

- 5 k e n d e t e g n e t ved, at dispergeringsmidlet er til stede i en mængde, der i det væsentlige svarer til den mængde, der helt vil dække overfladen af partiklerne A.

35. Kompositmateriale ifølge et hvilket som helst af kravene 29-34,

- 10 k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne A er silicastøv-partikler med et specifikt overfladeareal på ca. $50.000\text{-}2.000.000 \text{ cm}^2/\text{g}$, især ca. $250.000 \text{ cm}^2/\text{g}$, og er til stede i et rumfang, der er 0,1-50 rumfangsprocent af det samlede rumfang af partiklerne A+B, partiklerne B omfatter mindst 20, især mindst 50, vægtprocent Portland cement, væsken, når den er til stede, er vand i et vægtforhold på højst 0,30,
15 beregnet på partiklerne A og B, og dispergeringsmidlet er et beton-superplastificeringsmiddel.

36. Kompositmateriale ifølge krav 35,

- k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne A er til stede i et rumfang, der er 5-50 rumfangsprocent, især 10-30 rumfangsprocent af det
20 samlede rumfang af partiklerne A+B.

37. Kompositmateriale ifølge krav 35 eller 36,

- k e n d e t e g n e t ved, at betonsuperplastificeringsmidlet er et alkali- eller jordalkalimetalsalt af højt kondenseret naphthalen-sulfon-syre/formaldehyd-kondensat, af hvilket typisk mere end 70 procent
25 består af molekyler indeholdende 7 eller flere naphthalenkerne.

38. Kompositmateriale ifølge krav 37,

- k e n d e t e g n e t ved, at alkali- eller jordalkalimetalsaltet er et natrium- eller calciumsalt.

39. Kompositmateriale ifølge krav 37 eller 38,

- 30 k e n d e t e g n e t ved, at mængden af superplastificeringstørstof ligger i området fra 1 til 4%, især fra 2 til 4%, beregnet på den samlede vægt af Portland cement og silicastøv.

40. Kompositmateriale ifølge et hvilket som helst af kravene 37-39, k e n d e t e g n e t ved, at væsken er vand i et vægtforhold mellem vand og Portland cement og eventuelle andre partikler B plus silicastøv på fra 0,12 til 0,30, fortrinsvis fra 0,12 til 0,20.
- 5 41. Fremgangsmåde til fremstilling af en formet genstand ifølge et hvilket som helst af kravene 1-28, ved hvilken man kombinerer
- A) uorganiske faste partikler med en størrelse på fra 50 Å til 0,5 μm og
- 10 B) faste partikler med en størrelse af størrelsesordenen 0,5-100 μm , hvilke partikler er mindst én størrelsesorden større end de respektive partikler nævnt under A),
- en væske,
- og et overfladeaktivt dispergeringsmiddel,
- 15 og mekanisk blander de ovennævnte bestanddele, eventuelt sammen med yderligere legemer C, som er forskellige fra de respektive legemer B, og har mindst én dimension, som er én størrelsesorden større end partiklerne A, og derefter, om ønsket, kombinerer den resulterende masse med yderligere legemer C, som har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partiklerne A, ved me-
- 20 kaniske midler til opnåelse af den ønskede fordeling af sådanne yderligere legemer C, og til slut støber den resulterende masse i den ønskede form i et spændingsområde, eventuelt med inkorporering, under støbningen, af yderligere legemer C, som har mindst én dimension, der er mindst én størrelsesorden større end partiklerne A,
- 25 k e n d e t e g n e t ved, at mængden af partikler B i det væsentlige svarer til tæt pakning deraf i kompositmaterialet, idet den tætte pakning er i det væsentlige en pakning svarende til den, der kan opnås ved nænsom mekanisk påvirkning på et system af geometrisk ens formede store partikler, hvor låsende overfladekræfter ikke har
- 30 nogen væsentlig virkning, med homogent fordelte partikler A i rummet mellem partiklerne B, at mængden af væske i det væsentlige svarer til

- den mængde, som er nødvendig til udfylde rummet mellem partiklerne A og B, at dispergeringsmidlet er et i det pågældende system effektivt overfladeaktivt dispergeringsmiddel, der anvendes i en mængde, som er tilstrækkelig til at sikre den homogene fordeling af partiklerne A og til at give kompositmaterialet en flydende til plastisk konsistens i et område med lav spænding på mindre end 5 kg/cm^2 , fortrinsvis mindre end 100 g/cm^2 , og at den mekaniske blanding af kombinationen omfattende partiklerne A og B, væsken og det overfladeaktive dispergeringsmiddel, eventuelt sammen med de yderligere legemer C, foretages, indtil der er opnået en viskos til plastisk masse omfattende partiklerne A og B og eventuelt yderligere legemer C, hvor partiklerne A er homogent fordelt mellem de tæt pakkede partikler B.

42. Fremgangsmåde ifølge krav 41,
k e n d e t e g n e t ved, at når yderligere legemer C ikke inkorporeres eller inkorporeres og består af sand og/eller sten, omfatter partiklerne B mindst 20 vægtprocent Portland cement-partikler.

43. Fremgangsmåde ifølge krav 41 eller 42,
k e n d e t e g n e t ved, at det spændingsområde, der er ansvarlig for formningen af massen, hovedsagelig skyldes
- 20 gravitetskræfter, som virker på massen,
 eller inertikræfter, der virker på massen,
 eller kontaktkræfter,
 eller den samtidige indvirkning af to eller flere af de ovennævnte kræfter.

- 25 44. Fremgangsmåde ifølge krav 41 eller 42,
 k e n d e t e g n e t ved, at det spændingsområde, der hovedsaglig er ansvarlig for formningen af massen, skyldes oscillerende kræfter med en frekvens på mellem 0,1 og 10^6 Hz , idet de oscillerende kræfter er af den i krav 43 nævnte type, eller skyldes en kombination af
- 30 sådanne oscillerende kræfter med ikke-oscillerende kræfter af den i krav 43 nævnte type.

45. Fremgangsmåde ifølge krav 41 eller 42,
k e n d e t e g n e t ved, at genstanden formes ved ekstrudering
eller valsning ved et formningstryk på op til 100 kg/cm^2 .
46. Fremgangsmåde ifølge krav 41 eller 42,
5 k e n d e t e g n e t ved, at genstande formes ved sprøjtning,
maling eller pensling, injektion eller påføring af et lag af massen på
en overflade og tilpasning af massen til overfladens form.
47. Fremgangsmåde ifølge krav 41 eller 42,
k e n d e t e g n e t ved, at genstanden formes ved centrifugal-
10 støbning.
48. Fremgangsmåde ifølge krav 41 eller 42,
k e n d e t e g n e t ved, at massen, som en sammenhængende
masse, hældes ud i en væske, hvor den erstatter en del af væsken og
arrangerer sig selv som en sammenhængende masse.
- 15 49. Fremgangsmåde ifølge krav 48,
k e n d e t e g n e t ved, at væsken er vand, og massen er pasta,
mørtel eller beton til bygning af en undervandskonstruktion.
50. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 41-49,
k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne A er silicastøv-partikler
20 med et specifikt overfladeareal på ca. $50.000\text{-}2.000.000 \text{ cm}^2/\text{g}$, især
ca. $250.000 \text{ cm}^2/\text{g}$, og er til stede i et rumfang, der er 0,1-50 rum-
fangsprocent af det samlede rumfang af partiklerne A+B, partiklerne
B omfatter mindst 20, især mindst 50, vægtprocent Portland cement,
væsken er vand i et vægtforhold på højst 0,30, beregnet på partik-
25 lerne A og B, og dispergeringsmidlet er et betonsuperplastificerings-
middel.
51. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 41-50,
k e n d e t e g n e t ved, at det overfladeaktive dispergeringsmid-
del anvendes i en mængde på 1-4 vægtprocent, beregnet på vægten af
30 partiklerne A+B.

52. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 41-51,
k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne A er til stede i et rumfang, der er 5-50 rumfangsprocent, især 10-30 rumfangsprocent af det samlede rumfang af partiklerne A+B.
- 5 53. Formet genstand ifølge krav 1 eller 2, der indeholder et Portland cement-baseret bindemiddel og eventuelt yderligere uorganiske legemer af kompakt form såsom sand eller sten, hvilken matrix har en trykstyrke på mere end
- 10 130 MPa, målt på et prøveemne med en diameter på 10 cm og en højde på 20 cm, når matricen er beton, defineret ved, at det største af de kompakt-formede legemer er større end 4 mm,
- 15 150 MPa, målt på et prøveemne med en diameter på 3 cm og en højde på 6 cm, når matricen er mørtel, defineret ved, at det største af de yderligere kompakt-formede legemer er mellem 4 mm og 0,1 mm,
- 20 200 MPa, målt på et prøveemne med en diameter på 1 cm og en højde på 2 cm, når matricen er en pasta, defineret ved, at det største af de yderligere kompakt-formede legemer er mindre end 0,1 mm.
- 20 54. Formet genstand ifølge et hvilket som helst af kravene 1-28,
k e n d e t e g n e t ved, at i det mindste én del af matricen indeholder et yderligere fast stof i hulrummene i den struktur, der udgøres af partiklerne A og B.
- 25 55. Formet genstand ifølge krav 54,
k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere faste stof er valgt blandt gruppen bestående af organiske polymerer såsom polymethylmethacrylat eller polystyren, lavtsmeltende metaller og uorganiske faste metalloider såsom svovl.

56. Formet genstand ifølge krav 54 eller 55,
k e n d e t e g n e t ved, at i det mindste den del af matricen, der
støder op til genstandens ydre overflader indeholder det yderligere
faste stof i hulrummene i den struktur, der udgøres af partiklerne A
5 og B.

57. Fremgangsmåde til fremstilling af en formet genstand ifølge et
hvilket som helst af kravene 54-56,
k e n d e t e g n e t ved, at en formet genstand ifølge et hvilket
som helst af kravene 1 - 29 infiltreres helt eller delvis med en væske,
10 hvorefter væsken omdannes til fast stof.

58. Fremgangsmåde ifølge krav 57,
k e n d e t e g n e t ved, at infiltreringen udføres med en væske,
der viser i det mindste en af følgende egenskaber:

15 Den er i stand til at befugte den indre overflade i den struktur,
der udgøres af partiklerne A og B,

den indeholder molekyler af størrelse, som er mindst én størrel-
sesorden mindre end partiklerne A,

ved størkning, ved afkøling eller polymerisation efterlader den et
fast stof med i det væsentlige samme rumfang som væsken,

20 og efterfølgende størkning af væsken ved afkøling eller polymerisa-
tion.

59. Fremgangsmåde ifølge krav 57 eller 58,
k e n d e t e g n e t ved, at effektiviteten af infiltreringen med
væske forøges ved én eller flere af følgende forholdsregler:

25 udtørring af genstanden eller den del deraf, der skal imprægne-
res,

påføring af vakuum på genstanden eller den del deraf, der skal
imprægneres før infiltreringsbehandlingen,

påføring af ydre tryk på infiltreringsvæsken efter at genstanden er blevet bragt i kontakt med infiltreringsvæsken.

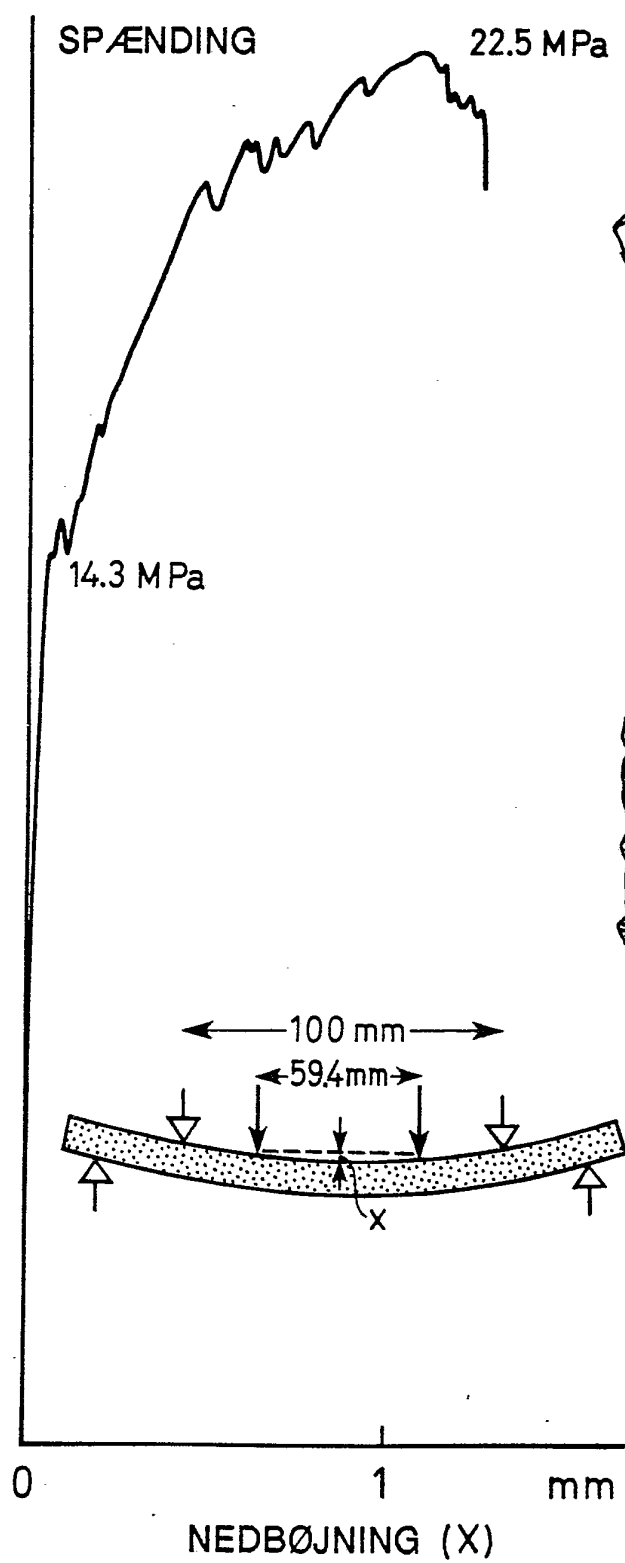


Fig. 3.

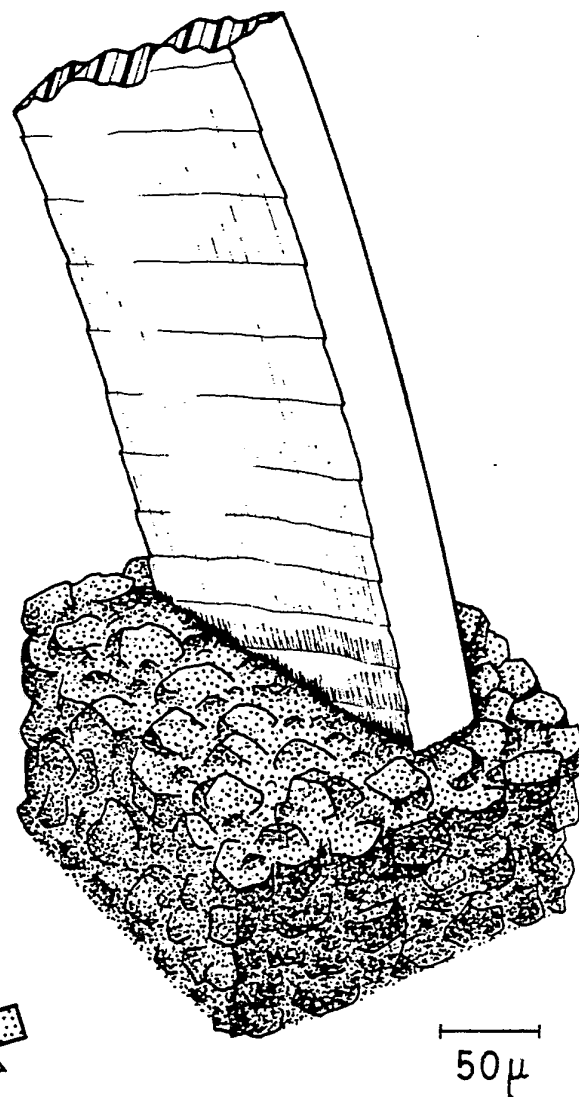


Fig. 5.

Fig. 1.

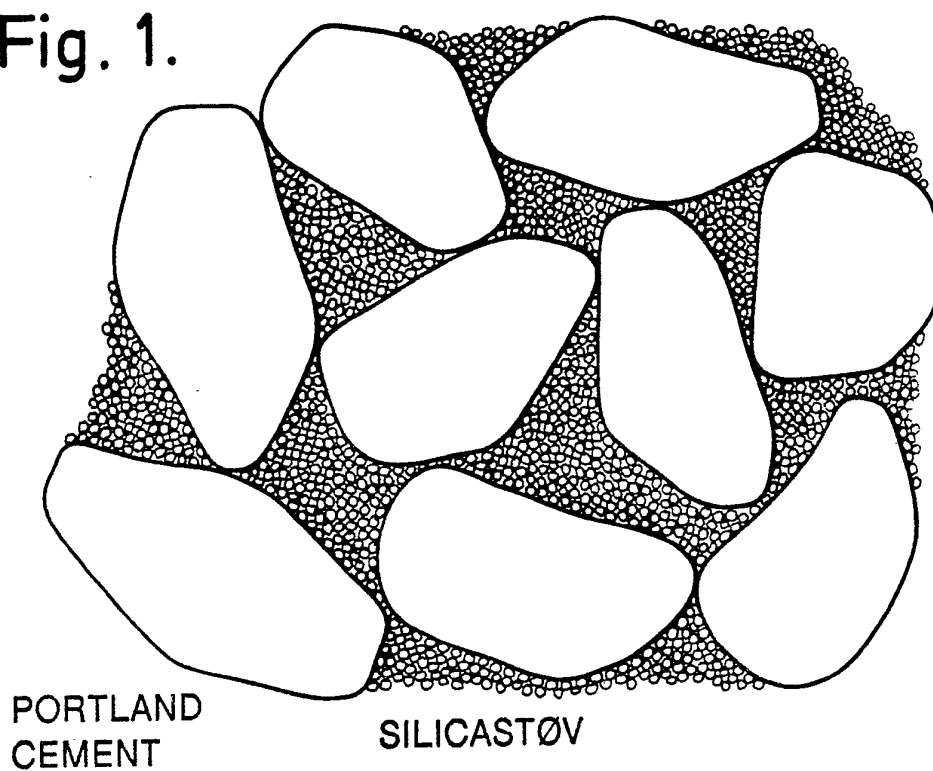


Fig. 2.

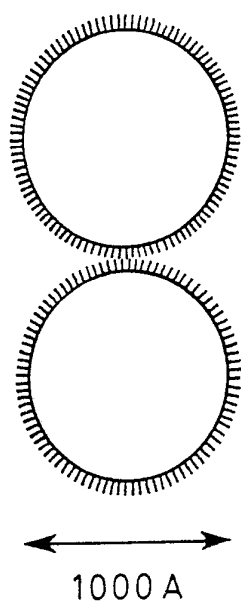


Fig. 4.

