



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 11 934 T2** 2006.01.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 274 664 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 11 934.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB01/01301**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 914 050.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/072658**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.03.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.10.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.07.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C04B 28/06** (2006.01)
C04B 7/32 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
0007621 29.03.2000 GB

(73) Patentinhaber:
Lafarge Aluminates, Paris, FR

(74) Vertreter:
**Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GR, IE, IT, LI,
LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
**CONSTANTINOU, George, Anastasia, Engomi,
Nicosia 2413, CY; DOW, Colin, Golspie, Sutherland
KW10 6TA, GB; FENTIMAN, Hubert, Charles,
Crawley, West Sussex RH10 2NZ, GB; HOY, Ruth,
Mary, Crawley, West Sussex RH10 2NZ, GB;
SCRIVENER, Louise, Karen, F-69270 Fontaines St.
Martin, FR**

(54) Bezeichnung: **NICHT-AUSBLÜHENDE ZEMENTKÖRPER**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft nicht effloreszierende zementartige Körper und insbesondere einen hydraulischen Binder und eine Paste, aus der solche Körper hergestellt werden können, und ein Verfahren zur Herstellung solcher Körper.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Effloreszenz, womit das Vorhandensein von Calciumcarbonat oder anderer relativ unlöslicher Salze in pulvriger Form an der Oberfläche von Beton- oder Gemäuerprodukten gemeint ist, ist ein bekanntes Problem in der Betonindustrie. Die Salze werden unbeabsichtigt gebildet und beeinträchtigen, obwohl sie nicht allgemein zu irgendeinem signifikanten Defekt führen, die ästhetische Qualität des Produkts.

[0003] Effloreszenz wird meistens als Calcit (Calciumcarbonat) festgestellt, das durch eine Reaktion zwischen freiem Calciumhydroxid im Produkt und atmosphärischem Kohlendioxid gebildet wird. Das freie Calciumhydroxid wird durch die normalen Hydratisierungsreaktionen von Portlandzement gebildet, und neigt zur Migration an die Oberfläche des Produkts, wo die Reaktion mit dem atmosphärischen Kohlendioxid stattfinden kann. Der Zeitpunkt des Auftretens von Effloreszenz variiert und kann unmittelbar nach der Bildung des Produkts auftreten oder nachdem das Produkt aufgestellt ist. Als Beispiel ist ein Produkt, bei dem Effloreszenz auftreten kann, eine Betondachpfanne. Die relativ geringe Ausweißung von zementartigen Produkten durch andere Mechanismen ist nicht vom Begriff „Effloreszenz“, so wie dieser Begriff hierin verwendet wird, umfasst.

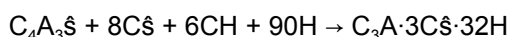
[0004] Abhängig von den Umständen, kann die Effloreszenz mehr oder weniger schwierig zu entfernen sein. Manche Behandlungen, wie die Verwendung einer Säurewaschung, sind nur temporär und das Problem tritt nach einer Zeitspanne oftmals wieder auf.

[0005] Effloreszenz kann durch die Einfügung von feinen Füllstoffen in das Produkt, die als Verstopfer von Poren im Produkt wirken reduziert aber nicht eliminiert werden, wobei Beispiele Quarzstaub, Metakaolin, Kalksteinfüllstoffe oder Polymere sind. Eine teure Methode zur Verhinderung der Effloreszenz besteht darin, das Produkt mit einem undurchlässigen Polymer zu beschichten, wobei aber die Sicherstellung der Undurchlässigkeit einer dünnen Polymerbeschichtung schwierig sein kann.

[0006] Ein weiteres Verfahren zur Reduzierung, aber nicht der totalen Eliminierung der Effloreszenz im Produkt besteht darin, in seine Zusammensetzung ein Material einzubeziehen, das reich an aktivem Siliciumdioxid ist. Das Calciumhydroxid reagiert bevorzugt mit dem Überschuss reaktiven Siliciumdioxids, wobei seine Reaktion mit atmosphärischem Kohlendioxid verhindert wird.

[0007] Die hierin verwendete Schreibweise ist die, die üblicherweise von Zementchemikern verwendet wird, wobei: C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, \$ = SO₃ und H = H₂O.

[0008] Es ist uns das Britische Patent GB 2099808B (Chichibu Cement K K) bekannt, das einen hydraulischen Zement offenbart, der vorgeblich nicht Gegenstand von Effloreszenz ist. Der Zement umfasst spezifizierte relative Mengen einer Calciumsulfoaluminat- oder Calciumaluminatverbindung, eine Calciumsilikatverbindung, Calciumsulfat, granulierten Hochofenschlacke und eine geringe Menge einer Oxycarbonsäure. Das Patent gibt an, dass zur Sicherstellung, dass keine Effloreszenz erzeugt wird, es sehr wichtig ist, dass all das im System vorhandene Calciumhydroxid durch Reaktion mit dem Calciumsulfoaluminat (C₄A₃\$) und dem Gips (C\$H₂) verbraucht wird, um Ettringit (C₃A·3C\$·32H) zu bilden, gemäß der Formel:



[0009] Die Oxycarbonsäure soll die Bildung von Calciumhydroxid im Produkt reduzieren, so dass diese Reaktion bis zur Vollständigkeit ablaufen kann.

[0010] Wir haben jedoch festgestellt, dass, obwohl die Oxycarbonsäure und die Bildung von Ettringit hinsichtlich der Eliminierung der Abscheidung von CH und daher zur Reduzierung der Effloreszenz wirken kann, die physikalischen Eigenschaften des aus diesem Zement erhaltenen Produkts für viele Anwendungen nicht genügen. Insbesondere haben wir festgestellt, dass gemäß einer solchen Rezeptur hergestellte Zusammensetzungen an dimensionaler Instabilität, d.h. Ausdehnung unter feuchten Bedingungen, und an sehr hoher Poro-

sität leiden. Bei diesen Eigenschaften wurde im Vergleich zu normalen Mörteln festgestellt, dass sie bei Einwirkung von Wasser eine nachteilige Wirkung auf andere Eigenschaften haben, wie Festigkeit, Permeabilität, Säureresistenz, und eine relativ hohe Auswaschgeschwindigkeit. Weiterhin haben wir festgestellt, dass solch eine offene Struktur zu einem Risiko der Carbonisierung führte, was die Haltbarkeit weiter reduzieren würde.

Gegenstände der Erfindung

[0011] Es ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, einen zementartigen Körper herzustellen, in dem die Effloreszenz reduziert oder eliminiert ist, während die physikalischen Eigenschaften des Produkts auf zufrieden stellenden Niveaus gehalten werden.

[0012] Es ist ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung, einen hydraulischen Binder zur Bildung eines solchen nicht-effloreszierenden zementartigen Körpers bereitzustellen.

[0013] Es ist ein noch weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung, eine wässrige Paste zur Bildung eines solchen nicht-effloreszierenden zementartigen Körpers bereitzustellen.

[0014] Es ist noch ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung, ein Verfahren zur Bildung eines solchen nicht-effloreszierenden zementartigen Körpers bereitzustellen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0015] Wir haben überraschend festgestellt, dass diese Gegenstände und andere nützliche Vorteile erreicht werden können, wenn die Inhaltsstoffe in solch relativen Anteilen vorhanden sind, dass bei Hydratisierung nicht mehr nur Ettringit sondern auch das Mineral Monosulfat und hydratisiertes Aluminiumoxid gebildet werden.

[0016] Somit wird gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung ein hydraulischer Binder zur Bildung eines nicht effloreszierenden zementartigen Körpers bereitgestellt, umfassend mindestens die nachfolgenden Inhaltsstoffe, nämlich eine Quelle von Calciumsilikat, eine Quelle von Calciumaluminat, eine Quelle von Sulfat und eine Quelle von aktivem Siliciumdioxid. Der erfindungsgemäße Binder ist dadurch gekennzeichnet, dass der Binder 10 Gew.-% bis 49 Gew.-% der Quelle aktiven Siliciumdioxids umfasst (bezogen auf die gesamte zementartige Trockenmischung), und der Rest bezogen auf das Gesamtgewicht von (i), (ii) und (iii) umfasst:

- (i) 40 Gew.-% bis 90 Gew.-% der Quelle von Calciumaluminat, die ausgewählt ist aus Calciumaluminatzement oder Klinkerzement und Calciumsulfoaluminatzement oder Klinkerzement, wobei die Quelle von Calciumaluminat mindestens 25% Aluminiumoxid oder ein C/A-Verhältnis von weniger als 3 aufweist,
- (ii) 5 Gew.-% bis 55 Gew.-% Portlandzement oder Klinkerzement als Quelle von Calciumsilikat, und
- (iii) 3 Gew.-% bis 50 Gew.-% der Quelle von Sulfat, wovon mindestens 25% SO_3 ist.

[0017] Die Inhaltsstoffe sind vorzugsweise in solch relativen Anteilen vorhanden, dass bei Hydratisierung sowohl Monosulfat ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{C}\bar{\text{S}}\cdot 12\text{H}$) als auch hydratisiertes Aluminiumoxid (AH_3) gebildet werden.

[0018] Wir haben festgestellt, dass nicht nur der erwünschte Effekt der reduzierten Effloreszenz erreicht wird, sondern dass die dimensionale Stabilität sehr gut ist, mit geringer Auswaschungsrate und sehr guter Säureresistenz. Sowohl eine sehr gute Festigkeitsentwicklung als auch eine gute Festigkeitserhaltung bei Alterung werden ebenfalls erreicht.

[0019] Obwohl Hydrate des Calciumsilikats in situ durch Verwendung separater Quellen von Calciumoxid und aktivem Siliciumdioxid als Inhaltsstoffe erzeugt werden können, ist es bevorzugt, ein Material zu verwenden, das schon hydratisierbares Calciumsilikat enthält. Ähnlich ist es, obwohl Calciumaluminat in situ durch Verwendung separater Quellen von Calciumoxid und Aluminiumoxid als Inhaltsstoffe erzeugt werden kann, bevorzugt, ein Material zu verwenden, das schon ein Calciumaluminat enthält.

[0020] Die Quelle von Calciumsilikat kann Portlandzement sein. Portlandzement umfasst eine Anzahl Spezies zusätzlich zu Calciumsilikat, einschließlich Calciumaluminat- und Calciumsulfatspezies. Jedoch müssen zusätzliche Quellen von Calciumaluminat und Calciumsulfat zugegeben werden, um sicherzustellen, dass bei Hydratisierung sowohl Monosulfat als auch hydratisiertes Aluminiumoxid gebildet werden.

[0021] Die Quelle von Calciumaluminat oder zusätzlichem Calciumaluminat kann ein Calciumaluminatzement oder Klinker oder ein Calciumsulfoaluminatzement oder Klinker sein. Beispiele umfassen Secar 51, Ciment Fondu oder CSA-Klinker, in denen der Aluminiumoxidgehalt mindestens 25% ist.

[0022] Die Quelle von Sulfat oder zusätzlichem Sulfat kann gebildet sein durch eine Quelle von Calciumsulfat, z.B. ausgewählt aus Anhydrid, Gips und Hemihydraten (Gipshalbhydrat), einem synthetischen Calciumsulfat oder alternativ einem Aluminiumsulfat oder einem Ammoniumsulfat.

[0023] Die Quelle von aktivem Siliciumdioxid ist vorzugsweise gemahlen gekörnte Hochofenschlacke oder, weniger bevorzugt, ein Pozzolaninhaltsstoff, wie Metakaolin, Flugasche, Quarzstaub und Perlitfeinstpartikel. In einem typischen hydraulischen Binder wurde gefunden, dass ein Hochofenschlacke-Gehalt von etwa 15% bis etwa 35%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Trockenmischung, geeignet ist, wobei höhere Konzentrationen sind für Massenprodukte geeigneter sind, wogegen geringere Konzentrationen bevorzugt sind für Beschichtungen auf Dachpfannen.

[0024] Bei der Verwendung wird der erfindungsgemäße hydraulische Binder mit Wasser gemischt, oder einer wässrigen Zusammensetzung, die zusätzliche Inhaltsstoffe enthält, woraufhin der Hydratisierungsprozess beginnt. Wenn genügend Wasser verwendet wird, wird eine Paste gebildet, die für viele Anwendungen eine geeignete physikalische Form ist, einschließlich der Aufbringung von nicht-effloreszierenden Beschichtungen auf Betonkörper, wie Dachpfannen.

[0025] Die Erfindung stellt ebenso eine wässrige Paste zur Verfügung zur Bildung eines nicht-effloreszierenden zementartigen Körpers, wie in Anspruch 10 definiert, gebildet aus mindestens den nachfolgenden Inhaltsstoffen, nämlich eine Quelle von Calciumsilikat, eine Quelle von Calciumaluminat, eine Quelle von Calciumsulfat und eine Quelle von aktivem Siliciumdioxid, wobei die Inhaltsstoffe in solch relativen Anteilen verwendet werden, dass sowohl Monosulfat als auch hydratisiertes Aluminiumoxid in der gehärteten Paste gebildet werden.

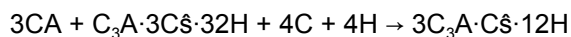
[0026] Die Paste wird vorzugsweise durch Zugabe von Wasser zu einem vorgemischten Trockenbinder gebildet.

[0027] Die Paste besitzt vorzugsweise einen Wassergehalt, so dass das Wasser geteilt durch Binder-Verhältnis zwischen 0,2 und 1,0 liegt, am meisten bevorzugt zwischen 0,28 und 0,68.

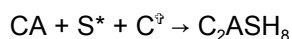
[0028] Die Inhaltsstoffe des hydraulischen Binders oder der Paste sind vorzugsweise in solch relativen Anteilen vorhanden, dass bei Hydratisierung zusätzlich Strätlingit (C_2ASH_8) (sonst bekannt als Gehlenit-Hydrat) und Calciumhydrosilikate gebildet werden. Die Inhaltsstoffe werden normalerweise in solch relativen Anteilen vorhanden sein, dass bei Hydratisierung im Wesentlichen kein Portlandit (CH) gebildet wird.

[0029] Ohne auf eine Theorie festgelegt sein zu wollen, nehmen wir an, dass während des ersten Stadiums der Hydratisierung das Calciumsulfat verbraucht wird, zusammen mit dem Calciumaluminat, um das Ettringit zu bilden.

[0030] Wir haben festgestellt, dass das Ettringit anschließend mit verfügbaren Calcium- und Aluminiumoxid (alumina)-Ionen in Lösung reagiert, z.B. aus der Hydratisierung von Calciumaluminaten, um Monosulfat zu bilden:



[0031] Die Hydratisierung des verbleibenden Calciumaluminats schreitet schließlich fort zur Bildung des Strätlingits mit dem aktiven Siliciumdioxid und Siliciumdioxid, freigesetzt durch die Hydratisierung des Portlandzements. Diese Bildung von Strätlingit wird eingeleitet durch die Bildung von metastabilem Calciumaluminathydraten, wie C_2AH_8 und CAH_{10} in Mischung mit sehr geringen Mengen Calciumsulfat.



* von aktiver Siliciumdioxidquelle oder Portlandzement

‡ von Kalksteinquelle des Portlandzements

[0032] Unter besonderen Umständen können die Calciumaluminat direkt zur Bildung der stabilen Phase C_3AH_6 reagieren, direkt ohne anschließende Reaktion zur Bildung von Strätlingit. Zum Beispiel kann dies der Fall sein, wenn die Umgebungstemperatur während der Hydratisierung hoch ist.

[0033] Um sicherzustellen dass sich Ettringit, Monosulfat, hydratisiertes Aluminiumoxid und Strätlingit in der

Paste bilden, müssen die relativen Gehalte von Portlandzement (wenn dieser als Quelle von Calciumsilikat verwendet wird), zusätzlichem Calciumaluminat, zusätzlichem Sulfat und aktivem Siliciumdioxid sorgfältig gewählt werden. Wir haben festgestellt, dass erfolgreiche Ergebnisse erhalten werden können, wenn der Binder gebildet ist aus:

Von 5%, am meisten bevorzugt mindestens 20%, bis zu 55%, am meisten bevorzugt nicht mehr als 40%, Portlandzement oder Klinkerzement als Quelle von Calciumsilikat;

Von 40%, am meisten bevorzugt mindestens 50%, bis 90%, am meisten bevorzugt nicht mehr als 75%, einer Quelle von zusätzlichem Calciumaluminat, ausgewählt aus Calciumaluminatzement oder Klinkerzement und Calciumsulfoaluminatzement oder Klinkerzement, wobei die Quelle von Calciumaluminat mindestens 25% Aluminiumoxid oder ein C/A-Verhältnis von weniger als 3 aufweist, und

von 3%, am meisten bevorzugt mindestens 5%, bis 50% einer Quelle von zusätzlichem Sulfat, wie Calciumsulfat, wobei mindestens 25% davon SO_3 ist,

wobei diese Prozentsätze auf dem Gesamtgewicht des Calciumaluminats, Sulfats und Portlandzements basieren.

[0034] Der Gehalt an aktivem Siliciumdioxid (bezogen auf die gesamte zementartige Trockenmischung), abhängig von seiner Quelle, beträgt von 10%, am meisten bevorzugt mindestens 15%, bis nicht mehr als 49%, am meisten bevorzugt nicht mehr als 35%, bezogen auf die Gewicht der gesamten zementartigen Trockenmischung.

[0035] Der gesamte Aluminiumoxidgehalt beträgt vorzugsweise mindestens 15 Gew.-% des Gesamtgehalts des Binders.

[0036] Bei Hydratisierung ist die Abbindezeit des hydraulischen Binders gemäß der Erfindung unter zwei Stunden, durch die EN196 VICAT Methode. Es wurde gefunden, dass dies durch die Verwendung von Beimischungen modifiziert werden kann.

[0037] Die im erfindungsgemäßen Produkt vorhandenen Phasen, nämlich Ettringit, Monosulfat, hydratisiertes Aluminiumoxid (in Form von Alumogel oder Gibbsite) und Strätlingit (wenn vorhanden) kann mit Röntgendiffraktion, Differenzthermoanalyse und Sekundärelektronenabbildung mit einem Rasterelektronenmikroskop detektiert werden.

[0038] Es wurde festgestellt, dass, obwohl Ettringit eine früh gebildete Phase innerhalb des durch diese Erfindung spezifizierten Bereichs ist, es mit weiteren Calcium- und Aluminiumoxiden (aus verbleibenden unreaktierten Calciumaluminaten) eine Reaktion eingeht, durch Lösung, was zur Bildung von Monosulfat führt. Das relative Verhältnis der beiden im Endprodukt hängt davon ab, wo die Zusammensetzung innerhalb des durch dieses Patent spezifizieren Bereichs liegt. In manchen Zusammensetzungen kann das Ettringit im wesentlichen in 28 Tagen aufgebraucht sein, aber Anhaltspunkte seiner Anwesenheit verbleiben, z.B. Kristalle in Poren. In diesem System kann jedoch gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Monosulfat einer früheren Bildung von Ettringit nachfolgt, ungeachtet dessen, wie viel Ettringit nach einer Zeitdauer der Hydratisierung, wie z.B. 7 Tage oder 28 Tage, übrig bleiben kann.

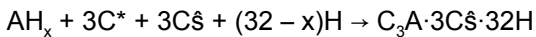
[0039] Die Anwesenheit detektierbarer Mengen hydratisierten Aluminiumoxids bestätigt, dass in der gehärteten Paste im Wesentlichen kein restliches CH vorhanden ist, da diese Phasen zusammen nicht stabil sind. Dies bestätigt, dass dieser Binder nicht effloreszierend sein wird, im Kontext der Carbonisierung von hydratisiertem Kalkstein.

[0040] Es wurden gefunden, dass die nach diesem Patent hergestellten gehärteten Pasten frei sind von nachteiliger Expansion, die wir unter feuchten Bedingungen bei Formulierungen aufgefunden haben, die durch das Britische Patent GB 2099808B (Chichibu Cement K K) beschrieben sind.

[0041] Gemäß unseren Befunden tritt normalerweise keine vollständige Hydratisierung der aktiven Komponenten auf. Am Ende der anfänglichen Härungsperiode wurde die ursprünglich verfügbare Feuchtigkeit zur Bildung von Hydraten verwendet und manche ging tatsächlich aus durch Oberflächenverdampfung hinterlassende Porosität dem System verloren. In solchen Fällen kann einiges der Rohmaterialien unreaktiert zurückbleiben. Dies ist in der Zementchemie normal und die anschließende Hydratisierung dieser Verbindungen in Feuchtigkeit führt im allgemeinen nicht zu Expansion. Dies deshalb, weil neue Hydrate sich nur in verfügbaren Räumen bilden, wie Poren, und wenn einmal kein weiterer Raum innerhalb der Mikrostruktur vorhanden ist, endet die Abscheidung dieser Hydrate.

[0042] Es ist bekannt, dass eine Ausnahme davon die Bildung von Ettringit in fester Matrix in späteren Altersstufen sein kann, was unter bestimmten Bedingungen zu beträchtlicher Expansion führen kann, was zur wirkamen Zerstörung der früh gebildeten Mikrostruktur führt.

[0043] Wir haben dies bei Pasten ermittelt, in denen restliches Calciumsulfat und eine Quelle von Calciumionen (z.B. Portlandzement) nach der vollständigen Reaktion der Calciumaluminat und weiterer verbleiben, worin die Paste eine dichte Matrix von Ettringit und hydratisiertem Aluminiumoxid gebildet hat. Wir haben festgestellt, dass in Gegenwart einer Feuchtigkeitsquelle die Komponenten in späteren Altersstufen zur Bildung von Ettringit reagieren. Eine Anzahl möglicher Reaktionen kann aufgeschrieben werden, von denen die folgende ein repräsentatives Beispiel ist.



* von der Umsetzung von Portlandzement durch Lösung

[0044] Wir nehmen an, dass es die späte Bildung von Ettringit ist, die die Expansion bewirkt, die bei Zusammensetzungen beobachtet wird, welche von dem Britischen Patent GB 2099808B (Chichibu Cement K K) beschrieben werden. Durch die vorliegende Erfindung abgedeckte Zusammensetzungen hinterlassen kein restliches, unreaktiertes Calciumsulfat, da es vollständig in Reaktionen des frühen Stadiums aufgebraucht wird, was zur Bildung von Ettringit und anschließend Monosulfat führt.

[0045] Die Erfindung wird weiterhin durch die begleitende [Fig. 1](#) illustriert, die ein verdeutlichendes ternäres Diagramm für das Calciumsulfat (Cs)/Calciumaluminatzement (CAC)/Portlandzementssystem (PC) ist.

[0046] Zusätzlich zu den Rollen, die für die Quelle des aktiven Siliciumdioxids identifiziert wurden, z.B. gemahlen gekörnte Schlacke, haben wir gefunden, dass diese Komponente die Aktivität von Calcium im System reduziert und mit dieser das Risiko der Expansion aufgrund später Bildung von Ettringit aufgrund von Reaktion mit unkombiniertem Calciumsulfat.

[0047] Zusätzlich dazu, dass sie nicht anfällig für Effloreszenz sind, wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen Materialien eine sehr verbesserte Resistenz gegen Auswaschung und Erosion durch schwache Säuren (pH > 4) zeigen. Wir fanden, dass diese verbesserten Leistungen der Gegenwart hydratisierten Aluminiumoxids zugeordnet werden können, das nicht durch Säure bei diesem pH gelöst wird und das die Poren der Mikrostruktur blockiert und die Materialien vor Angriff schützt.

[0048] Die Paste kann weiterhin zusätzliche Inhaltsstoffe umfassen, ausgewählt aus den folgenden, wobei diese Inhaltsstoffe in dem trockenen Binder oder in der wässrigen Zusammensetzung enthalten sind, die zur Herstellung der Paste oder einer arbeitsfähigen Mischung zugegeben wird.

[0049] Pigmente können zugegeben werden, gemäß der erwünschten Anwendung des Körpers. Zum Beispiel ist, wenn der Körper eine Beschichtung auf einer Dachpfanne ist, eine Pigmentkonzentration von bis zu 5%, bezogen auf den gesamte Feststoffgehalt, geeignet.

[0050] Zur Verbesserung der Säure- und Frier-Tau-Eigenschaften des Körpers kann feiner Sand zugegeben werden. Die Haltbarkeit kann erhöht werden durch Optimierung des Typs und der Menge des Sands. Zu viel Sand kann zu einer rauen Oberfläche führen. Die Rheologie der Paste wird durch die Anwesenheit von Sand ebenso modifiziert. Andere Rheologiemodifizierer können verwendet werden.

[0051] Zur Verbesserung der Frosteigenschaften können andere Additive und Füllstoffe eingefügt werden, wie durch die Handelsliteratur für solche Materialien angezeigt.

[0052] Weichmacher können der Paste zugegeben werden, um die Reduzierung des Wassergehalts, unter Beibehaltung zufrieden stellender Rheologie zu ermöglichen.

[0053] Jedoch können manche Weichmacher zu schlechten Oberflächencharakteristika führen. Ihre Verwendung ist daher nicht essentiell. Außerdem wirken Weichmacher als Verzögerer, d.h. sie führen zu einem Anstieg der Aushärtungszeit.

[0054] Die erfindungsgemäßen hydraulischen Binder können zur Bildung einer Reihe Körper verwendet werden, die einen Teil eines Produkts bilden können, die insbesondere eine exponierte Oberfläche eines Produkts

bilden können, oder ein Volumenprodukts. Im Allgemeinen werden die Körper durch Zugabe von Wasser oder einer wässrigen Zusammensetzung zu dem trockenen Binder gebildet, entweder in genügender Menge zur Bildung einer arbeitsfähigen Mischung oder in größeren Mengen zur Bildung einer Paste, wahlweise mit Zugabe weiterer Inhaltsstoffe, und durch anschließendes Aushärten lassen der Zusammensetzung.

[0055] Die Erfindung stellt weiterhin einen nicht-effloreszierenden zementartigen Körper zur Verfügung, gebildet aus mindestens einem der folgenden Inhaltsstoffe, nämlich eine Quelle von Calciumsilikat, eine Quelle von Calciumaluminat, eine Quelle von Sulfat und eine Quelle von aktivem Siliciumdioxid, wobei die Inhaltsstoffe in solch relativen Anteilen verwendet werden, dass Ettringit, Monosulfat und hydratisiertes Aluminiumoxid in dem Körper vorhanden sind.

[0056] Die erfindungsgemäßen Körper zeigen geringe Effloreszenz. Effloreszenz eines Körpers kann effizient durch Verwendung eines „Schaum“-Tests bestimmt werden. In diesem Test wird die Probe mit der Oberseite nach unten 1 Woche auf einem mit Wasser gesättigten Schaum oder Schwamm platziert. Das Experiment wird bei 10°C durchgeführt. Die Effloreszenz wird qualitativ geschätzt, durch Beobachtung, und halbquantitativ unter Verwendung eines Colorimeters auf Änderungen im Hellbezugswert gemessen. Wenn die Farbe heller wird, d.h. weißer, zeigt dies die Oberflächenabscheidung an, d.h. die Effloreszenz.

[0057] Die optionalen Inhaltsstoffe, die dem Binder zugegeben werden können, umfassen Aggregat, wie z.B. grober Sand, oder Kies, wo ein Betonprodukt zu bilden ist. Das Aggregat geteilt durch Zement-Verhältnis beträgt vorzugsweise bis zu 6, am meisten bevorzugt bis zu 2.

[0058] Die physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Körper nach vollständiger Hydratisierung sind vorzugsweise wie folgt: eine Oberflächenhärte von mehr als 2H, vorzugsweise mehr als 9H (unter Verwendung einer Stift-Kratzmethode), eine Dichte von mindestens 1,8 kgm⁻³, eine Volumenexpansion bei Einwirkung von Wasser von weniger als 5%, vorzugsweise weniger als 1%, und eine Porosität von weniger als 30%, mehr bevorzugt weniger als 20%.

[0059] Die Erfindung stellt weiterhin auch ein Verfahren zur Bildung eines nicht effloreszierenden zementartigen Körpers gemäß Anspruch 20 bereit, umfassend die Härtung einer wässrigen Zusammensetzung, die gebildet ist aus mindestens den nachfolgenden Inhaltsstoffen, nämlich einer Quelle von Calciumsilikat, einer Quelle von Calciumaluminat, einer Quelle von Sulfat und einer Quelle von aktivem Siliciumdioxid, wobei die Inhaltsstoffe in solch relativen Anteilen verwendet werden, dass Ettringit, Monosulfat und hydratisiertes Aluminiumoxid in der Paste vorhanden sind.

[0060] Wenn der Körper durch eine Beschichtung auf Betonartikeln gebildet ist, wie Dachpfannen, Platten, Fassaden und Wänden, kann das Verfahren die Beschichtung einer Außenoberfläche eines frisch hergestellten Betonartikels mit der Paste umfassen und die Härtung des Artikels und der Beschichtung zusammen bei einer relativen Feuchtigkeit von 75% relativer Feuchte bis 100% relativer Feuchte bei einer Temperatur von 0°C bis 50°C über eine Zeitdauer von 1 bis 24 Stunden. Die Paste kann auf die Dachpfanne durch Extrusion aufgebracht werden, durch Verwendung eines Abstreifmessers oder durch ein Pinselverfahren, insbesondere wenn der Fließradius (flow radius) der Paste oberhalb 80 mm ist.

[0061] Wo der Körper ein Volumenprodukt ist, wird die wässrige Mischung, einschließlich optionaler Inhaltsstoffe wie Aggregate, wie benötigt, in eine Form gegeben und unter im wesentlichen Umgebungsbedingungen absitzen gelassen, wobei vorzugsweise Temperaturen unterhalb 0°C unter relative Feuchten von unterhalb 50% relativer Feuchte vermieden werden. Das Absetzen kann 30 Minuten bis 3 Stunden benötigen, während die maximalen physikalischen Eigenschaften nicht vor mindestens 7 Tagen später erreicht werden können.

[0062] Die Erfindung wird nun weiter mit Bezug auf die nachfolgenden nicht beschränkenden Beispiele beschrieben. Die in den folgenden Beispielen beschriebenen Formulierungen sind in der begleitenden [Fig. 1](#) identifiziert.

Beispiel 1

[0063] Als Beispiel einer Formulierung gemäß der vorliegenden Erfindung wurden die nachfolgenden Inhaltsstoffe zusammen gemischt, um eine hydraulische Binderzusammensetzung zu bilden, und wurden zur Bildung kleiner Blöcke gegossen:

| | |
|------------------------------------|-------|
| Secar 51 | 45,6% |
| Anhydrit | 9,0% |
| Portlandzement | 20,4% |
| gemahlen gekörnte Hochofenschlacke | 25,0% |

[0064] Pasten wurden hergestellt durch Mischen des obigen Binders mit Wasser in einem Verhältnis von 0,7 Teilen Wasser auf 1 Teil Binder. Die Pasten hatten eine Dichte von 1,8 und eine Porosität von 49% (was etwa 25% in einer Mörtelformulierung mit einem Aggregat Zementverhältnis von 1). Diese Probe zeigte keine Effloreszenz im Schaumtest und ihre Volumenexpansion bei Platzierung in Wasser war im wesentlichen Null. Weiteres Benässen und Trocknen, im Gegensatz zum Vergleichsbeispiel 5 unten, schien keinen Schaden bei der Probe zu bewirken.

[0065] Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie des Körpers bestätigten das Vorhandensein von Ettringit, Monosulfat, hydratisiertem Aluminiumoxid und Strätlingit.

Beispiel 2

[0066] Als weiteres Beispiel einer Formulierung gemäß der vorliegenden Erfindung wurden die nachfolgenden Inhaltsstoffe zusammen gemischt, um eine hydraulische Binderzusammensetzung zu bilden, und wurden zur Bildung kleiner Blöcke gegossen:

| | |
|------------------------------------|-------|
| Secar 51 | 60,0% |
| Anhydrit | 7,0% |
| Portlandzement | 8,0% |
| gemahlen gekörnte Hochofenschlacke | 25,0% |

[0067] Pasten wurden hergestellt durch Mischen des obigen Binders mit Wasser in einem Verhältnis von 0,32 Teilen Wasser auf 1 Teil Binder. Diese Probe zeigte keine Effloreszenz im Schaumtest und ihre Volumenexpansion bei Platzierung in Wasser war im wesentlichen Null. Weiteres Benässen und Trocknen, im Gegensatz zum Vergleichsbeispiel 5 unten, schien keinen Schaden bei der Probe zu bewirken.

[0068] Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie des Körpers bestätigten das Vorhandensein von Ettringit in den frühen Stadien, Monosulfat, hydratisiertem Aluminiumoxid und Strätlingit. Calciumhydroxid wurde nicht gefunden.

Beispiel 3

[0069] Als Beispiel einer Formulierung gerade innerhalb der Grenze der vorliegenden Erfindung wurden die nachfolgenden Inhaltsstoffe zusammen gemischt, um eine hydraulischen Binderzusammensetzung zu bilden, und wurden zur Bildung kleiner Blöcke gegossen:

| | |
|------------------------------------|-------|
| Secar 51 | 34,0% |
| Anhydrit | 37,0% |
| Portlandzement | 4,0% |
| gemahlen gekörnte Hochofenschlacke | 25,0% |

[0070] Pasten wurden hergestellt durch Mischen des obigen Binders mit Wasser in einem Verhältnis von 0,45 Teilen Wasser auf 1 Teil Binder. Diese Probe zeigte keine Effloreszenz im Schaumtest und keine sichtbaren Zeichen von Expansion bei Platzierung in Wasser. Weiteres Benässen und Trocknen schien keinen Schaden bei der Probe zu bewirken.

[0071] Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie des Körpers bestätigten das Vorhandensein von Ettringit, etwas Monosulfat und ein wenig hydratisiertem Aluminiumoxid. Calciumhydroxid wurde nicht gefunden.

Beispiel 4

[0072] Als Beispiel der Festigkeitsentwicklung von Mörteln, die mit Binder nach der Formulierung der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, wurden die nachfolgenden Inhaltsstoffe zusammen gemischt, um eine hydraulische Binderzusammensetzung zu bilden:

| | |
|------------------------------------|-------|
| Secar 51 | 45,6% |
| Anhydrit | 13,0% |
| Portlandzement | 20,4% |
| gemahlen gekörnte Hochofenschlacke | 21,0% |

[0073] Mörtel wurden durch Mischen der obigen Binderzusammensetzung mit Sand und Wasser nach den EN196 Verfahren hergestellt (Sand : Binder Verhältnis von 3 und Wasser/Binder Verhältnis von 0,5). Zusammengemischt zur Bildung einer Mörtelzusammensetzung und getestet nach den Erfordernissen von EN196: Es wurde nicht nur gefunden, dass dieser Mörtel nichtexpansiv war, die Festigkeitsentwicklung war sehr schnell in den früheren Stadien mit einer 6 Stunden Druckfestigkeit von 15,5 MPa und die weitere Festigkeitsentwicklung war ebenso sehr gut mit 49 MPa, erreicht nach 28 Tagen.

Vergleichsbeispiel 5

[0074] Als Beispiel einer Formulierung gemäß GB 2099808 wurden die nachfolgenden Inhaltsstoffe zusammen gemischt, um eine hydraulische Binderzusammensetzung zu bilden:

| | |
|------------------------------------|-------|
| Secar 51 | 18,0% |
| Anhydrit | 39,0% |
| Portlandzement | 18,0% |
| gemahlen gekörnte Hochofenschlacke | 24,0% |
| Natriumcitrat | 1,0% |

[0075] Pasten wurden hergestellt durch Mischen der obigen Binderzusammensetzung mit Wasser in einem Verhältnis von 0,7 Teilen Wasser auf 1 Teil Binder. Es wurde gefunden, dass die Pasten von sehr geringer Dichte waren und sehr zerfließend beim Berühren. Beim Benässen trat schnelle Expansion auf, was zum Zerfall der Probe führte. Dies verbesserte sich durch Formung der Zusammensetzung in einen Mörtel, aber die Eigenschaften blieben unzufriedenstellend. Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie des Körpers bestätigten das Vorhandensein von Ettringit, aber hydratisiertes Aluminiumoxid und Strätlingit wurden nicht detektiert.

Vergleichsbeispiel 6

[0076] Als ein weiteres Beispiel einer Formulierung gemäß GB 2099808 wurden die nachfolgenden Inhaltsstoffe zusammen gemischt, um eine hydraulischen Binderzusammensetzung zu bilden:

| | |
|------------------------------------|-------|
| Secar 51 | 20,0% |
| Anhydrit | 14,2% |
| Portlandzement | 20,0% |
| gemahlen gekörnte Hochofenschlacke | 44,8% |
| Natriumcitrat | 1,0% |

[0077] Mörtel wurden durch Mischen der obigen Binderzusammensetzung mit Sand und Wasser nach den EN196 Verfahren hergestellt (Sand : Binder Verhältnis von 3 und Wasser/Binder Verhältnis von 0,5). Obwohl gefunden wurde, dass dieser Mörtel nichtexpansiv war, war die Festigkeitsentwicklung langsam im Vergleich mit Portlandzement, erreichte nur 26 MPa bei 28 Tagen. Dies wäre für viele Betonierungsanwendungen ungenügend, da er auch hohe Porosität zeigte. Dieses Beispiel kann zweckdienlicherweise mit dem Beispiel 4 verglichen werden.

Vergleichsbeispiel 7

[0078] Als ein Beispiel einer Formulierung, die zu Effloreszenz und Expansion neigt, wurden die nachfolgenden Inhaltsstoffe zusammen gemischt, um eine hydraulische Binderzusammensetzung zu bilden:

| | |
|------------------------------------|-------|
| Secar 51 | 6,7% |
| Anhydrit | 50,7% |
| Portlandzement | 42,6% |
| gemahlen gekörnte Hochofenschlacke | 25,0% |

[0079] Pasten wurden hergestellt durch Mischen der obigen Binderzusammensetzung mit Wasser in einem Verhältnis von 0,45 Teilen Wasser zu 1 Teil Binder. Es wurde gefunden, dass die Pasten von relativ geringer

Dichte waren und sehr zerfließend beim Berühren. Beim Benässen trat schnelle und extreme Expansion auf, was zum Volumenwachstum der Probe um ein Drittel führte, begleitet durch den effektiven Zerfall der Probe, da sie ein Brei wurde. Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie des Körpers bestätigten das Vorhandensein von Ettringit aber es zeigte auch, dass signifikante Mengen von Calciumhydroxid zusammen mit Gips gebildet wurden. Hydratisiertes Aluminiumoxid und Strätlingit wurden nicht gefunden.

[0080] Mit Bezug auf die [Fig. 1](#) zeigt das dick linierte Dreieck **10** die Randbedingungen der vorliegenden Erfindung. Die drei schwarzen Punkte **12**, **14**, **16** zeigen die Positionen für Ettringit, Monosulfat bzw. Ettringit + AH_3 . Die unterbrochene Linie **18** zeigt die Grenze von sekundärer Bildung von Ettringit-Expansion, größere Expansion resultiert, wenn man sich in Richtung des Pfeils **20** bewegt. Die dünne Linie **22** zeigt die Grenze für die Bildung von Portlandit-Effloreszenz, größere Effloreszenz resultiert, wenn man sich in Richtung des Pfeils **24** bewegt. Die Zahlen in offenen Siebenecken verweisen auf die näherungsweise Orte der hiesigen Beispiele. Der GGBS Gehalt ist in der [Fig. 1](#) nicht gezeigt.

Vergleichsbeispiel 8

[0081] Als Beispiel einer Formulierung gemäß GB 2099808 wurden die nachfolgenden Inhaltsstoffe zusammen gemischt, um eine hydraulische Binderzusammensetzung zu bilden:

| | |
|------------------------------------|-------|
| Secar 51 | 15,6% |
| Anhydrit | 34,2% |
| Portlandzement | 25,2% |
| gemahlen gekörnte Hochofenschlacke | 25,0% |

[0082] Pasten wurden hergestellt durch Mischen der obigen Binderzusammensetzung mit Wasser in einem Verhältnis von 0,7 Teilen Wasser auf 1 Teil Binder. Es wurde gefunden, dass die Pasten von sehr geringer Dichte waren und sehr zerfließend beim Berühren. Beim Benässen trat schnelle Expansion auf, was zum Zerfall der Probe führte. Dies verbesserte sich durch Formung der Zusammensetzung in einen Mörtel, aber die Eigenschaften blieben unzufriedenstellend. Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie des Körpers bestätigten das Vorhandensein von Ettringit und einigem Gips, aber hydratisiertes Aluminiumoxid, Calciumhydroxid und Strätlingit wurden nicht detektiert.

Patentansprüche

1. Hydraulischer Binder zur Bildung eines nicht effloreszierenden zementartigen Körpers, umfassend eine Quelle aktiven Siliciumdioxids, wobei der Rest umfasst

- (i) eine Quelle von Calciumaluminat,
- (ii) eine Quelle von Calciumsilikat, und
- (iii) eine Quelle von Sulfat,

dadurch gekennzeichnet, dass der Binder 10 Gew.-% bis 49 Gew.-% der Quelle aktiven Siliciumdioxids umfasst (bezogen auf die gesamte zementartige Trockenmischung), und der Rest bezogen auf das Gesamtgewicht von (i), (ii) und (iii) umfasst:

- (i) 40 Gew.-% bis 90 Gew.-% der Quelle von Calciumaluminat, die ausgewählt ist aus Calciumaluminatzement oder Klinkerzement und Calciumsulfoaluminatzement oder Klinkerzement, wobei die Quelle von Calciumaluminat mindestens 25% Aluminiumoxid oder ein C/A-Verhältnis von weniger als 3 aufweist,
- (ii) 5 Gew.-% bis 55 Gew.-% Portlandzement oder Klinkerzement als Quelle von Calciumsilikat, und
- (iii) 3 Gew.-% bis 50 Gew.-% der Quelle von Sulfat, wovon mindestens 25% SO_3 ist.

2. Hydraulischer Binder nach Anspruch 1, wobei die Inhaltsstoffe in solch relativen Anteilen vorhanden sind, dass bei Hydratisierung sowohl Monosulfat ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{C}\hat{\text{S}}\cdot 12\text{H}$) als auch hydratisiertes Aluminiumoxid (AH_3) gebildet werden.

3. Hydraulischer Binder nach Anspruch 1, wobei die Inhaltsstoffe in solch relativen Anteilen vorhanden sind, dass bei Hydratisierung Ettringit ($\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{C}\hat{\text{S}}\cdot 32\text{H}$) als ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Monosulfats ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{C}\hat{\text{S}}\cdot 12\text{H}$) gebildet wird.

4. Hydraulischer Binder nach Anspruch 1, wobei die Inhaltsstoffe in solch relativen Anteilen vorhanden sind, dass bei Hydratisierung zusätzlich Strätlingit (C_2ASH_8) und Calciumhydrosilikate gebildet werden.

5. Hydraulischer Binder nach Anspruch 1, wobei die Inhaltsstoffe in solch relativen Anteilen vorhanden

sind, dass bei Hydratisierung im Wesentlichen kein Portlandit (CH) gebildet wird.

6. Hydraulischer Binder nach Anspruch 1, worin die Quelle von Calciumsulfat Anhydrid, Gips oder Hemihydrat ist.

7. Hydraulischer Binder nach Anspruch 1, worin die Quelle aktiven Siliciumdioxids gemahlen gekörnte Hochofenschlacke oder Pozzolaninhaltsstoff ist.

8. Hydraulischer Binder nach Anspruch 7, worin der Pozzolaninhaltsstoff ausgewählt ist aus Metakaolin, Flugasche, Quarzstaub und Perlitfeinstpartikeln.

9. Hydraulischer Binder nach jeglichem vorangehenden Anspruch, worin der gesamte Aluminiumoxidgehalt mindestens 15 Gew.-% des Gesamtgehalts des Binders ausmacht.

10. Wässrige Paste zur Bildung eines nicht effloreszierenden zementartigen Körpers, gebildet durch Zugabe von Wasser zu einem vorvermischten Trockenbinder nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei die Inhaltsstoffe in solch relativen Anteilen vorhanden sind, dass bei Hydratisierung sowohl Monosulfat ($C_3A \cdot C\bar{S} \cdot 12H$) als auch hydratisiertes Aluminiumoxid (AlH_3) gebildet werden.

11. Paste nach Anspruch 10, aufweisend ein Wasser geteilt durch Binder-Verhältnis von zwischen 0,2 und 1,0.

12. Paste nach Anspruch 11, worin das Wasser geteilt durch Binder-Verhältnis zwischen 0,28 und 0,68 liegt.

13. Paste nach Anspruch 10, 11 oder 12, weiterhin umfassend Aggregat, mit einem Aggregat geteilt durch Zement-Verhältnis von bis zu 6.

14. Paste nach Anspruch 13, worin das Aggregat geteilt durch Zement-Verhältnis bis zu 2 beträgt.

15. Paste nach Anspruch 10, weiterhin umfassend zusätzliche Inhaltsstoffe, die ausgewählt sind aus den Pigmenten, Säure und Frier-Tau-Leistungsverbesserern, Frost-Leistungsverbesserern, Rheologiemodifikatoren, Weichmachern wahlweise zusammen mit Beschleunigern, Anti-Segregierungs-Additiven, Entschäumen, Oberflächenverbesserungsmitteln, hydrophoben Mitteln und säureresistenten Mitteln und Mischungen davon.

16. Nicht effloreszierender zementartiger Körper, gebildet nach Aushärtung einer Paste nach den Ansprüchen 10 bis 15.

17. Körper nach Anspruch 16, mit einer Dichte nach vollständiger Hydratisierung von mindestens $1,8 \text{ kgm}^{-3}$.

18. Körper nach Anspruch 16 oder 17, worin nach vollständiger Hydratisierung die Volumenausdehnung bei Einwirkung von Wasser geringer ist als 5%.

19. Körper nach jedem der Ansprüche 16 bis 18, mit einer Porosität nach vollständiger Hydratisierung von weniger als 30%.

20. Verfahren zur Bildung eines nicht effloreszierenden zementartigen Körpers nach den Ansprüchen 16 bis 19, worin der Körper gebildet wird durch eine Beschichtung auf einem Betonartikel, wobei das Verfahren umfasst, dass man die äußere Oberfläche eines gehärteten oder frischen Betonartikels mit der Paste beschichtet und den Artikel und die Beschichtung zusammen bei einer relativen Feuchtigkeit von 75% relativer Feuchte bis 100% relativer Feuchte bei einer Temperatur von 0°C bis 50°C über eine Zeitdauer von 30 Minuten bis 24 Stunden härtet.

21. Verfahren nach Anspruch 20, worin der Betonartikel ausgewählt ist aus Dachpfannen, Platten, Fassaden und Wänden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

