



(12) **PATENT**

(11) **342117**

(13) **B1**

NORGE

(19) NO

(51) Int Cl.

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 22/06 (2006.01)

C04B 22/08 (2006.01)

C04B 22/12 (2006.01)

C04B 22/14 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20061591	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2004.08.18 PCT/EP2004/09253
(22)	Inng.dag	2006.04.07	(85)	Videreføringsdag	2006.04.07
(24)	Løpedag	2004.08.18	(30)	Prioritet	2003.09.19, JP, 2003-328772
(41)	Alm.tilgj	2006.06.19			
(45)	Meddelt	2018.03.26			
(73)	Innehaver	Construction Research & Technology GmbH, Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, DE-83308 TROSTBERG, Tyskland			
(72)	Oppfinner	Terje Angelskar, Honertshof 6, CH-8962 BERG DIETIKON, Sveits			
(74)	Fullmektig	Raita Iwata, c/o Chuo-Kenkyusho, NMB Ltd. 2722 Hagizono, JP-CHIGASAKI-SHI, KANAGAWA-KEN, Japan BRYN AARFLOT AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Flytende akselerator, dens anvendelse og fremgangsmåter for tørr- eller våtsprøyting			
(56)	Anførte publikasjoner	EP 1167317 A1, NO 20054394 A, WO 2004076382 A1			
(57)	Sammendrag				

Tilveiebringelse av en flytende akselerator som utmerker seg med hensyn til akselererende effekt og som også utmerker seg med hensyn til lagringsstabilitet ved lav temperatur og inhiberende effekt av alkali-aggregasjonsreaksjon. En flytende akselerator bestående av et fluorid-inneholdende vandig aluminiumsalt som oppnås gjennom reaksjon av aluminiumsulfat og fluorsyre, aluminiumhydroksid, og en eller flere typer av litiumsalter valgt fra gruppen bestående av litiumhydroksider, litiumkarbonater og litiumsulfater.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en flytende akselerator. Spesifikt vedrører den foreliggende oppfinnelse en flytende akselerator som utmerker seg i akselererende effekt og også utmerker seg i lagringsstabilitet ved lave temperaturer og inhiberende effekt av alkali-aggregatreaksjon.

Oppfinnelsen vedrører også fremgangsmåter for tørr- eller våtsprøyting.

Endelig vedrører oppfinnelsen anvendelse av den flytende akselerator.

For å hindre kollapser av eksponerte terrengoverflater slik som en skråningsflate og en tunnelutgraving, har der følgelig vært anvendt sprøyteprosesser som sprøyter en akselerert mørtel eller betong på sprøyteoverflaten, i hvilken prosess en akselerator tilsettes til sementsammensetning slik som mørtel eller betong. Som akselerator er alkalimetallsalter (natrium og kalium) av aluminat, kiselsyre, karbonsyre etc. generelt blitt alminnelig anvendt. Siden disse forbindelsene har sterk alkalinitet har de ugunstige effekter på omgivelsene og menneskekroppen ved sprøyteoperasjon; de kan f.eks. angripe huden og forårsake øyebetennelse eller kornealetsing og forringer derved visuell skarphet.

Videre kan alkaliske akseleratorer, som inneholder alkali-metaller slik som natrium og kalium, utgjøre en risiko med hensyn til å indusere alkali-aggregatreaksjon med aggregatene i betong, og er derfor ikke foretrukne fra synspunktet med holdbarhet av betongen.

Dessuten inkluderer sprøytebetong generelt en stor mengde sement per enhetsareal, og derfor induseres en stor mengde alkali (natrium og kalium) også fra sementen. Videre, siden forholdet av finaggregater også er stort, var der en høy sannsynlighet for å forårsake alkali-aggregatreaksjon. Når et reaktivt aggregat ble anvendt for sprøytebetong, var der således en høy risiko for å forårsake sprekker i betongen

etter herding idet holdbarheten derved forringes. Som mot-
tiltak til dette, er det blitt gjort forsøk på å anvende
aggregater som ikke ville bidra til alkali-aggregatreaksjon
eller å anvende sement av lavalkali-type; det var imidlertid
5 vanskelig å fullstendig hindre problemet.

Under disse rådende omstendigheter er sure flytende akselera-
torer bestående av aluminiumsulfat, aluminiumhydroksyd, og
fluorider av aluminium blitt foreslått.

10

F.eks. er en betongakselerator bestående av aluminiumfluorid,
sur eller basisk oppløsning av aluminium inneholdende vandig
fluorsyreoppløsning av aluminium, litiumsilikat og litiumalu-
minat blitt foreslått (se f.eks. patentdokument 1). Videre
15 er en akselerator som består av nitrat, sulfat, glykolat,
laktat, etc. av aluminium, et forbindelsesdannende middel, og
en korrosjonsinhibitor og som ikke inneholder noen alkalier
og klorider blitt foreslått (se f.eks. patentdokument 2).

20

Dessuten er en akselerator som inneholder aluminiumsalter,
som inneholder vandige fluorider og sulfater, og som ikke
inneholder alkalimetaller og klorider, blitt foreslått (se
f.eks. dokument 3). Videre er en flytende akselerator inne-
holdende aluminium, svovel, natrium og fluor blitt foreslått
25 (se f.eks. patentdokument 4). Det er videre blitt foreslått
en akselerator som består av et fluorid-inneholdende vandig
aluminiumsalt, som oppnås gjennom reaksjon mellom aluminium-
hydroksyder eller aluminiumoksyder og fluorsyre, og et
sulfat-inneholdende vandig aluminiumsalt slik som aluminium-
30 sulfat og basisk aluminiumsulfat, og som ikke inneholder
alkalimetaller og klorider (se f.eks. patentdokument 5).

35

De ovenfor beskrevne teknologier har imidlertid ikke til-
veiebragt en flytende akselerator som har en tilstrekkelig
akselererende effekt. De foreliggende oppfinnere har foku-
sert oppmerksomheten mot effektene av alkalimetaller for å
forbedre den initiale styrkeutvikling av betong, og fore-
slått, i Japansk patentsøknad nr. 2003-62114, en flytende

akselerator som inneholder aluminiumsulfat, alkanolamin, alkylendiamin, fluorsyre, og 1-8,5% av total alkali av alkalimetallsalter slik som natriumhydroksyd, kaliumhydroksyd, natriumkarbonat, kaliumkarbonat, natriumsulfat, kaliumsulfat. Selv om denne flytende akseleratoren utmerket seg i akselererende effekt og initial styrkeutvikling, hadde den imidlertid et problem med hensyn til oppløsningsstabilitet ved lave temperaturer.

Patentdokument 1 tilgjengelig japansk patent nr. 2001-130935.

Patentdokument 2 tilgjengelig japansk patent nr. 2001-180994, US 6 514 327.

Patentdokument 3 tilgjengelig japansk patent nr. 2002-29801.

Patentdokument 4 tilgjengelig japansk patent nr. 2002-47048.

Patentdokument 5 tilgjengelig japansk patent nr. 2002-80250.

Omtale av oppfinnelsen

Problem som skal løses ved oppfinnelsen

Det er følgelig et formål for den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en flytende akselerator som utmerker seg med hensyn til akselererende effekt, og som også utmerker seg med hensyn til lagringsstabilitet ved lave temperaturer og med hensyn til inhiberende effekt av alkali-aggregatreaksjon.

Midler for å løse problemet

De foreliggende oppfinnere har ivrig utført undersøkelser for å løse de ovenfor beskrevne problemer og til sist funnet at alle disse problemene kan løses ved å anvende spesifikke litiumsalter, og har til slutt fullført oppfinnelsen.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en flytende akselerator som består av et fluorid-inneholdende vandig aluminiumsalt, som oppnås gjennom reaksjon av aluminiumsulfat og fluorsyre, aluminiumhydroksyd, og en eller flere typer av litiumsalter valgt fra gruppen bestående av litiumhydroksyder, litiumkarbonater og litiumsulfater, idet forholdet A/S av antallet mol Al_2O_3 (A) til antallet mol SO_3 (S) i den flytende akselerator er 0,35 til 0,55.

I en utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse har den ovenfor beskrevde flytende akselerator et totalt alkaliinnhold som er mindre enn 1%.

5

En utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse vedrører videre den ovenfor beskrevde flytende akselerator, hvori 15-35 masse% aluminiumsulfat, 1-5 masse% fluorsyre, mindre enn 15 masse% aluminiumhydroksyd og 3 til 25 masse% av en eller
10 flere typer av litiumsalter valgt fra gruppen bestående av litiumhydroksyder, litiumkarbonater og litiumsulfater anvendes for den totale mengde av den flytende akselerator.

15

En utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse vedrører videre den ovenfor beskrevde flytende akselerator hvori kilden for SO_3 er en eller flere typer av svovelforbindelser valgt fra gruppen bestående av svovelsyrer, aluminiumsulfater, litiumsulfater, natriumsulfater og kaliumsulfater.

20

En utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse vedrører videre den ovenfor beskrevde flytende akselerator hvori ett eller flere elementer valgt fra gruppen bestående av C_1 til C_{10} organiske monokarboksylsruer og dikarboksylsruer og
25 metallsaltene derav er inneholdt.

En utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse vedrører videre den ovenfor beskrevde flytende akselerator hvori ett eller flere elementer valgt fra gruppen bestående av
30 alkanolamin, alkylendiamin og triamin er inneholdt.

35

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre anvendelse av den ovenfor beskrevde flytende akselerator for sprøytemørtel eller -betong tilført til en tørr- eller våtsprøyteprosess.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre en fremgangsmåte for tørr- eller våtsprøyting hvori den ovenfor beskrevde flytende akselerator tilsettes til en sementsammensetning

slik som mørtel eller betong i en transportledning, en vanningsdyse eller en sprøytedyse enten direkte til blandingen ved hjelp av en akselerator-mateinnretning, eller til vanninnholdet.

5

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre en fremgangsmåte for tørr- eller våtsprøyting hvori den ovenfor beskrevde flytende akselerator tilsettes til en basis-mørtel eller betong som tilsettes med et "high-range" AE vannreduksjonsmiddel og/eller et retarderingsmiddel av polykarbonsyrebasis og som tilføres til sprøyteprosessen.

10

Fordeler ved oppfinnelsen

15

Den flytende akselerator i henhold til den foreliggende oppfinnelse gjør det mulig å redusere det totale alkali av akseleratoren ved anvendelse av spesifikke litiumsalter og eliminerer krystallinsk presipitering ved lave temperaturer idet utmerket lagringsstabilitet ved lave temperaturer derved tilveiebringes.

20

25

Ved å muliggjøre reduksjonen av det totale alkali som beskrevet ovenfor, reduserer oppfinnelsen effekten på omgivelsene og menneskekroppen under sprøyteoperasjon og lignende, og tilveiebringer den inhiberende effekt på alkali-aggregatreaksjonen.

30

Siden akseleratoren i henhold til den foreliggende oppfinnelse benytter et fluorid-inneholdende vandig aluminiumsalt inneholdende fluorsyre, tilveiebringer akseleratoren en god sprøytebearbeidbarhet uten å heve den initiale akselererende effekt for høyt, idet det derved gjøres mulig å hindre eksfoliering av betong under betongsprøyting og muliggjør en tykk avsetning av betong.

35

Dessuten, siden det ovenfor beskrevde fluorid-inneholdende vandige aluminiumsalt oppnås ved tilsetning av fluorsyre til aluminiumsulfat, innebærer fremstilling av akseleratoren lav risiko og er sikrere enn konvensjonelle sådanne.

I det etterfølgende vil den foreliggende beskrivelse beskrives mer detaljert.

5 Den foreliggende oppfinnelse er en flytende akselerator bestående av et fluorid-inneholdende vandig aluminiumsalt, som oppnås gjennom reaksjon mellom aluminiumsulfat og fluorsyre, aluminiumhydroksyd og ett eller flere litiumsalter valgt fra gruppen bestående av litiumhydroksyder, litiumkarbonater og
10 litiumsulfater, idet det totale alkali er mindre enn 1%, og foretrukket ikke mer enn 0,5%. Betegnelse "total alkali(%)" i den foreliggende oppfinnelse uttrykkes ved ligningen: Na_2O ekv = natriumoksyd(Na_2O)+0,658 kaliumoksyd(K_2O). Når det totale alkali i den flytende akseleratoren overstiger 1% nedsettes stabiliteten ved lave temperaturer hvilket resulterer
15 i krystallpresipitering, som ikke er foretrukket, og også alkali-aggregatreaksjonen vil påvirkes negativt.

Aluminiumsulfatet for bruk i den flytende akselerator ifølge
20 den foreliggende oppfinnelse kan være aluminiumsulfat som generelt anvendes som akselerasjonsmiddel, og det kan være enten fullstendig eller delvis hydratisert. En typisk kvalitet er 17% aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$) (navnet er etter innholdet av aluminiumoksyder) og, ved anvendelse av en
25 forskjellig kvalitet, kan en passende kvantitet beregnes basert på denne kvaliteten. Det er også foretrukket sammensatt slik at innholdet av aluminiumsulfat er, som mengden av $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 15 til 35 masse% av den totale flytende akselerator.

30 Fluorsyren for bruk i den flytende akselerator ifølge den foreliggende oppfinnelse anvendes generelt som en HF vandig oppløsning av omtrent 40 til 55 masse%. Og forholdet av fluorsyre (som HF) utsatt for reaksjonen med aluminiumsulfat
35 er foretrukket 1 til 5 masse% av den totale flytende akselerator.

Ved den foreliggende oppfinnelse benyttes et fluorid-inneholdende vandig aluminiumsalt som oppnås ved reaksjon mellom aluminiumsulfat og fluorsyre; det er foretrukket at aluminiumsulfat av 15 til 35 masse% reageres med fluorsyre av 1 til 5 masse%, som ville tilveiebringe en god oppløsningsstabilitet ved lave temperaturer som er langvarig.

Siden de ovenfor beskrevde fluorid-inneholdende vandige aluminiumsalt oppnås ved tilsetning av fluorsyre til aluminiumsulfat til forskjell fra en konvensjonell måte hvori aluminiumforbindelser tilsettes til fluorsyreoppløsning, innebærer dets fremstilling lav risiko og er sikrere.

Aluminiumhydroksydet for bruk i den flytende akselerator ifølge den foreliggende oppfinnelse kan være amorft aluminiumoksyd som alminnelig anvendes som akselerasjonsmiddel, og som foretrukket er inneholdt i opp til 15 masse% av den flytende akselerator. Det er også mulig å anvende rimelige krystallinske aluminiumhydroksyder; de har imidlertid en lav oppløselighet som derved fører til en minskning av oppløsningsstabilitet ved lave temperaturer, og kan derfor ikke tilveiebringe det samme yteevnenivå som det for den amorfe typen.

Litiumsaltet for bruk i den flytende akselerator ifølge den foreliggende oppfinnelse kan være hvilket som helst av litiumhydroksyd, litiumkarbonat og litiumsulfat, eller kan være kombinasjoner av ett eller flere av disse. Det foretrukne forhold av litiumsaltet er 3-25 masse% av den totale flytende akselerator.

Innholdet av litiumion i den flytende akseleratoren er foretrukket slik at det molare forhold Li/Na ikke er mindre enn 0,6 for Na₂O-ekvivalenten innført fra mørtelen eller betongen for å inhibere alkali-aggregatreaksjon. Videre, i den praktiske anvendelse av den flytende akselerator, er innholdet av litiumion i den flytende akselerator foretrukket i

området 0,01 til 1,0% på massebasis av sementen i mørtelen eller betongen.

5 Den flytende akseleratoren i henhold til den foreliggende oppfinnelse har et forhold A/S av antallet mol $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ til antallet mol $\text{SO}_3(\text{S})$ på 0,35 til 0,55, og når A/S er innenfor dette området, utøver den flytende akseleratoren en utmerket initial styrkeutvikling. Videre kan den flytende akseleratoren i henhold til den foreliggende oppfinnelse
10 benytte svovelforbindelser slik som svovelsyre, aluminiumsulfat, litiumsulfat, natriumsulfat og kaliumsulfat som kilden for SO_3 for å regulere A/S. I tilfellet med natriumsulfat og kaliumsulfat, kan de anvendes ved en slik mengde at totalt alkali er mindre enn 1%. Det foretrukne
15 forhold av svovelforbindelsene er 5 til 35 masse% av den totale flytende akseleratoren.

Den flytende akseleratoren i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan inneholde C_1 til C_{10} organiske mono- og dikar-
20 boksylsyrer og ett eller flere metallsalter derav for det formål å forbedre den initiale styrken av betong. De C_1 til C_{10} organiske mono- og dikarboksylsyrer og metallsalter derav kan foretrukket være maursyre, oksalsyre og glykolsyre såvel som metallsaltene derav, og andre syrer slik som eddiksyre,
25 propionsyre, ravsyre, sitronsyre og vinsyre kan også anvendes. Videre er forholdene av disse forbindelsene foretrukket 1 til 10 masse%, og mer foretrukket 4 til 8 masse% av den totale flytende akseleratoren.

30 For å forbedre oppløsningsstabiliteten, kan den flytende akseleratoren i henhold til den foreliggende oppfinnelse videre være kombinasjoner av ett eller flere elementer av alkanolamin, alkylendiamin og alkylentriamin. Komponentene av disse er foretrukket etylendiamin, etylentriamin, dietan-
35 nolamin eller trietanolamin, og mer foretrukket dietanolamin. Disse komponentene er i et forhold på foretrukket 0,1 til 10 masse%, og mer foretrukket 0,1 til 8 masse% av den totale flytende akseleratoren.

Den flytende akseleratoren i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan fremstilles på en enkel måte ved å blande de ovenfor forklarte komponenter i hvilken som helst rekkefølge og omrøre blandingen, idet den endelige blanding har en pH på 2 til 8 og inneholder vann i 40 til 70 masse%.

Den passende anvendelse av den flytende akseleratoren i henhold til den foreliggende oppfinnelse er å tilsette den flytende akseleratoren i henhold til den foreliggende oppfinnelse til en sementsammensetning slik som mørtel eller betong anvendt i en konvensjonell tørr- eller våtsprøyteprosess. Ved anvendelse av denne, kan den flytende akseleratoren i henhold til den foreliggende oppfinnelse tilsettes ved en mengde på 5 til 12 masse% med hensyn til massen av sementen i sementsammensetningen, selv om dette vil variere avhengig av anvendelsene.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for tørr- eller våtsprøyting hvori den ovenfor beskrevne flytende akselerator tilsettes til en sementsammensetning slik som mørtel eller betong i en transportledning, vanningsdyse eller en sprøytedyse enten direkte til blandingen ved hjelp av en akselerator-mateinnretning, eller til vanninnholdet.

Videre, vedrører den foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for tørr- eller våtsprøyting hvori den flytende akselerator tilsettes ved hjelp av en metode vist i avsnitt ovenfor til en basis-mørtel eller -betong som tilsettes med et "high-range" AE-vannreduksjonsmiddel og/eller et retarderingsmiddel av polykarboksylsyre-basis og som tilføres til sprøyteprosessen.

"High-range" AE vannreduksjonsmiddelet av polykarboksylsyre-basis i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan være et hvilket som helst kommersielt tilgjengelig for generelle bruksformål. Kommersielt tilgjengelige "high-range" AE vann-

reduksjonsmidler av polykarboksylsyre-basis inkluderer: polykarboksylsyre-basert sement-vannreduksjonsmiddel som har polyalkenylenoksydgruppe slik som JP, A 58-38380 (kopolymer av polyetylenglykolmetakrylat og metakrylsyre), JP, A 62-70250 (kopolymer av polyetylenglykolmetakrylat, metakrylsyre og amidforbindelse-addukt som har polyalkenylenoksyd av umettet karboksylsyre); og slike inneholdende JP, A 05-213644 (kopolymer av polyetylenglykolmetakrylat og metakrylsyre), JP, A 05-238795 (kopolymer valgt fra polyalkylenglykoldiester-baserte monomerer som har umettete bindinger, akrylsyre-baserte monomerer og polyalkylenglykolmonoester-monomerer som har umettet binding), JP, A 09-286645 (kopolymerer av polyetylenglykolmetakrylat, hvorav oksyetylengruppe har forskjellige kjedelengder på 1 til 10 og 11 til 100, og metakrylsyre), Japansk patent nr. 2541218 (kopolymer av polyoksyalkenylen-derivater og maleinsyreanhydrid), JP, A 07-215746 (kopolymer av polyoksyalkenylen-derivater og maleinsyreanhydrid), JP, A 05-310458 (kopolymer av alkenyleter og maleinsyreanhydrid), JP, A 04-74748 (kopolymer av olefiner med karbonantall 2 til 8 og etylen-basert umettet dikarboksylsyreanhydrid), JP, A 62-83344 (metallkompleks med polyakrylsyre eller kopolymerer av olefiner med karbonantall 2 til 8 og etylen-basert umettet dikarboksylsyre etc.), JP, A 2001-180998 (betong-tilsetningsstoff som inneholder kopolymerblanding som oppnås ved kopolymerisering av en spesifikk monomer (A) slik som etylen-baserte umettete karboksylsyrederivater som har polyoksyalkylengruppe, og en annen spesifikk monomer (B) slik som (meta)akrylsyre, og hvori det molare forhold (A)/(B) forandres minst en gang i løpet av reaksjonen), JP, B 06-99169 (polyetyleniminforbindelse bestående av poly(sur gruppe-substituert alkylgruppe og/eller sur gruppe-substituert acylgruppe)polyetylenimin og poly(sur gruppe-substituert alkylgruppe og karbamoylalkylgruppe)polyetylenimin), JP, A 08-283350 (oksyalkylenglykolalkenyleter og umettete dikarboksylsyre-derivater og vinyl-baserte polyalkylenglykolforbindelser, polysiloksanforbindelser eller esterforbindelser), JP, A 2000-351820 (kopolymer basert på

umettede monokarboksylsyre-derivater eller dikarboksylsyre-derivater og oksyalkylenglykolalkenyletergruppe).

Retarderingsmiddelet anvendt i den foreliggende oppfinnelse kan eksemplifiseres ved fosfonsyre-derivater valgt fra gruppen bestående av aminotri(metylenfosfonsyre), aminotri(metylenfosfonsyre)-5-natriumsalt, 1-hydroksyetyliden-1,1-difosfonsyre, 1-hydroksyetyliden-1,1-difosfonsyre-4-natriumsalt, etylendiamin-tetra(metylenfosfonsyre), etylendiamintetra(metylenfosfonsyre), kalsium/natriumsalt, heksametylendiamintetra(metylenfosfonsyre), heksametylendiamintetra(metylenfosfonsyre)kaliumsalt, dietylentriaminpenta(metylenfosfonsyre) og dietylentriaminpenta(metylenfosfonsyre)natriumsalt; og hydroksykarbonsyre og saltene derav valgt fra salicylsyre, sitronsyre, melkesyre, glukonsyre, vinsyre, mukonsyre og glukheptansyre. Foretrukne retarderingsmidler kan eksemplifiseres ved slike som inneholder fosfonsyre-derivater og sitronsyre og/eller glukonsyre, og saltene derav.

20

Eksempler

I det etterfølgende vil den foreliggende oppfinnelse forklares detaljert med referanse til forsøkseksempler 1 til 4. Materialene, og sammensetningen og målemetoden for mørtelen anvendt for forsøkene er vist nedenfor.

25

1. Anvendte materialer og mørtelsammensetning

Sement: Vanlig Portlandsement produsert av TAIHEIYO CEMENT Co.

30

Totalt alkali: 0,58%

Fin-tilslag: OI River System utvasket sand/bakkesand
Reaktivt tilslag

"High-range" AE vannreduksjonsmiddel: Nt-1000 (produsert av NMB Co., Ltd.)

35

Retarderingsmiddel: DELVOCRETE (produsert av NMB Co., Ltd.)

Konvensjonell prøve 1: Se tabell 2, 10 vekt% for sementmassen

Konvensjonell prøve 2: Kaliumaluminat, 10 vekt% for sementmassen.

Oppfinnelsen prøver 1 til 9: 10 vekt% for sementmassen.

Mørtelsammensetning: Vann/sement-forhold (W/C)= 40%, sand/-sement-forhold (S/C)=2,1.

Målemetode:

Starttid: Tid som behøves for at Proctor penetrasjonsmotstandsverdien skal nå 3,5 N/mm²

Trykkfasthet: I overensstemmelse med JIS R 5201

Forandringshastighet av lengde: I overensstemmelse med JIS A 1804

Forsøkseksempel 1

Resultatene av mørteltesten er vist i tabell 1 og figur 1 for tilfellene hvori A/S forholdet av den flytende akselerator varieres fra 0,35 til 0,55. Som det ses i tabell 1 og figur 1, når A/S av den flytende akselerator er innenfor området 0,35 til 0,55 ble en tilstrekkelig initial styrke utviklet ved aldrene på 3 og 24 timer.

Tabell 1

Akselerator-type	A/S	Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	Trykkfasthet (N/mm ²)	
				3 timer	24 timer
Oppfinnelsen prøve 1	0,35	8,50	22,9	1,05	15,4
Oppfinnelsen prøve 2	0,44	9,03	19,5	1,43	15,8
Oppfinnelsen prøve 3	0,48	9,25	18,3	1,55	13,8
Oppfinnelsen prøve 4	0,50	9,4	17,8	1,65	13,5
Oppfinnelsen prøve 5	0,54	9,6	16,8	1,71	13,0
Oppfinnelsen prøve 6	*0,69	10,3	14,1	1,35	8,94
Oppfinnelsen prøve 7	*0,93	11,8	12,0	1,18	6,25
Oppfinnelsen prøve 8	*1,27	12,8	9,58	0,93	5,78

*Oppfinnelsen prøver 6 til 8 er ikke i henhold til oppfinnelsen.

Forsøkseksempel 2

Oppløsningsstabiliteten ved lave temperaturer ble sammenlignet med anvendelse av den konvensjonelle prøve 1 og oppfinnelsen prøve 9 vist i tabell 2. Tabell 3 viser resultatet av testene hvori de flytende akseleratorer ble lagret ved temperaturer på -5, 5, 10, 20, 30, 40 grader C i tre måneder. Oppfinnelsen prøve 9 utviste en god oppløsningsstabilitet uten krystallpresipitering selv ved lave temperaturer i en lang periode.

TABELL 2

Komponent	Komponent prøve 1 (masse%)	Oppfinnelsen prøve 9 (vekt%)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	18	25
$\text{Al}(\text{OH})_3$	5	2
HF	2	2
$(\text{COOH})_2$	5	5
DEAS	2	2
Na_2SO_4	10	-
Li_2CO_3	-	5

Tabell 3

Akselerator-type	Omgivelsestemperatur					
	-5°C	5°C	10°C	20°C	30°C	40°C
Konvensjonell prøve 1	x	x	0	0	0	0
Oppfinnelsen prøve	0	0	0	0	0	0

Evalueringsmetode: "sirkel" indikerer "bra", "x" indikerer "krystallpresipitering".

Forsøkseksempel 3

Ved anvendelse av den konvensjonelle prøve 1 og oppfinnelsen prøve 9 vist i tabell 2, ble starttiden og utviklingen av trykkfasthet sammenlignet ved mørteltesten. Som det sees fra mørteltest-resultatene vist i tabell 4, utviste oppfinnelsen

prøve 9 en tidligere igangsettingstid enn den konvensjonelle prøve 1 og utviste også en god initial styrkeutviklingskarakteristikk. Videre, når oppfinnelsen prøve 9 og retarderingsmiddelet ble anvendt sammen, var starttiden tidligere og også den initiale styrkeutvikling var bra.

Tabell 4

Akselerator-type	Starttid (minutt-sekund)	Trykkfasthet (N/mm ²)			
		6 timer	24 timer	7 døgn	28 døgn
Konvensjonell prøve 1	9-00	4,68	18,8	52,5	63,1
Oppfinnelsen prøve 9	4-00	4,62	18,5	52,4	64,1
Oppfinnelsen prøve 9 + retarderingsmiddel	3-00	4,88	19,2	53,3	63,8

10 **Forsøkseksempel 4**

Ved anvendelse av den konvensjonelle prøve 2 vist i tabell 2, ble det utført en test i overensstemmelse med JISA1804 Concrete Production Process Management Test Method: "Alkali-silica reactivity test of aggregate (Rapid determination)".

15 Oppløsningen ble innstilt ved anvendelse av vandig NaOH-oppløsning slik at total Na₂O-ekvivalentmengde inneholdt i mørtelen er 0,8%, 1,0%. Som vist i tabell 5, utviste oppfinnelsen prøve 9 en inhiberende effekt på alkali-aggregatreaksjonen.

20

Tabell 5

Akselerator-type	Forandringshastighet av lengde	
	Ekvivalent Na ₂ O fra sement= 0,8%	Ekvivalent Na ₂ O fra sement= 1,0%
Konvensjonell prøve 2	0,25	0,36
Oppfinnelsen prøve 9	0,03	0,05

Forsøkseksempel 5

Ved anvendelse av betongsammensetningen vist i tabell 6, og akseleratorene vist i tabell 7, ble det utført en test av kapasitet med hensyn til tykk avsetning av sprøytebetong.

- 5 Betongsprøyting ble utført på den øvre enden av en tunnel inntil en eksfoliasjon inntraff og den gjennomsnittlige tykkelsen av sprøytebetongen ble målt. Som vist i tabell 7, ble det ved tilsetning av HF iakttatt en effekt med økning av avsetningstykkelsen av sprøytebetong.

10

Tabell 6

W/C	s/a	Enhetsmengde (kg/m ³)			
		W	C	S	G
42,2	60	190	450	991	678

Tabell 7

Akselerator-type	Masse av HF(%)	Øvre ende (kapasitet mht. tykk avsetning)
		Gjennomsnittlig sprøytet tykkelse
Akselerator 1	0	23
Akselerator 2	2	35
Akselerator 3	4	37

15

Industriell anvendelighet

I samsvar med foreliggende oppfinnelse, tilveiebringes det en flytende akselerator som utmerker seg med hensyn til aksele-
 20 rerende effekt og som også utmerker seg med hensyn til lag-
 ringsstabilitet ved lave temperaturer og den inhiberende
 effekt av alkali-aggregatreaksjonen.

Kort beskrivelse tegningen

25 **Figur 1**

Fig. 1 viser resultatene av initial styrke for tilfellene hvori A/S forholdet varieres.

PATENTKRAV

1. Flytende akselerator som består av et fluorid-
inneholdende vandig aluminiumsalt som oppnås gjennom reaksjon
5 av aluminiumsulfat og fluorsyre, aluminiumhydroksyd og en
eller flere typer av litiumsalter valgt fra gruppen bestående
av litiumhydroksyder, litiumkarbonater og litiumsulfater,
k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet A/S av
antallet mol Al_2O_3 (A) til antallet mol SO_3 (S) i den flytende
10 akselerator er 0,35 til 0,55.
2. Flytende akselerator som angitt i krav 1, hvori totalt
alkali er mindre enn 1%.
- 15 3. Flytende akselerator som angitt i krav 1 eller 2, hvori
15-35 masse% aluminiumsulfat, 1-5 masse% fluorsyre, mindre
enn 15 masse% aluminiumhydroksyd, og 3 til 25 masse% av en
eller flere typer av litiumsalter valgt fra gruppen bestående
av litiumhydroksyder, litiumkarbonater og litiumsulfater
20 anvendes for den totale mengde av den flytende akselerator.
4. Flytende akselerator som angitt i ett eller flere av
kravene 1 til 3, hvori kilden for SO_3 er en eller flere typer
av svovelforbindelser valgt fra gruppen bestående av svovel-
25 syrer, aluminiumsulfater, litiumsulfater, natriumsulfater og
kaliumsulfater.
5. Flytende akselerator som angitt i ett eller flere av
kravene 1 til 4, hvori ett eller flere elementer valgt fra
30 gruppen bestående av C_1 til C_{10} organiske monokarboksylsyrer
og dikarboksylsyrer og metallsaltene derav er inneholdt.
6. Flytende akselerator som angitt i ett eller flere av
kravene 1 til 5, hvori ett eller flere elementer valgt fra
35 gruppen bestående av alkanolamin, alkylendiamin og -triamin
er inneholdt.

7. Anvendelse av den flytende akselerator som angitt i ett eller flere av kravene 1 til 6, for sprøytemørtel eller -betong tilført til en tørr- eller våtsprøyteprosess.

5 8. Fremgangsmåte for tørr- eller våtsprøyting,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den flytende aksela-
rator som angitt i ett eller flere av kravene 1 til 6 til-
settes til en sementsammensetning slik som mørtel eller
betong i en transportledning, en vanningsdyse eller en
10 sprøytedyse enten direkte til blandingen ved hjelp av en
akselerator-mateinnretning, eller til vanninnholdet.

9. Fremgangsmåte for tørr- eller våtsprøyting,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den flytende aksela-
rator som angitt i ett eller flere av kravene 1 til 6 til-
15 settes til basis-mørtel eller -betong som tilsettes med et
"high-range" AE vannreduksjonsmiddel og/eller et retarder-
ingsmiddel av polykarbonsyre-basis og som tilføres til
sprøyteprosessen.

Figur 1

