

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 155185 B

(21) Patentansøgning nr.: 2348/80

(51) Int.Cl.⁴ C 04 B 28/08

(22) Indleveringsdag: 30 maj 1980

(41) Alm. tilgængelig: 01 dec 1980

(44) Fremlagt: 27 feb 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 31 maj 1979 FI 791747 05 nov 1979 FI 793452

(71) Ansøger: *FLOWCON OY; Painontie 25; 37630 Valkeakoski 3, FI

(72) Opfinder: Bengt *Forss; FI

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et bindemiddel til anvendelse i opslæmning, mørtel eller beton

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 2628/76 (144939)
DE off.g. skrift nr. 2616170, 2557143
DE freml. skrift nr. 2013395, 1008638
GB pat. nr. 560258

(57) Sammendrag:

2348-80

Fremgangsmåde til fremstilling af et bindemiddel (cement) til anvendelse i opslæmning, mørtel eller beton med et lavt indhold mellem vand og cement. Som råmateriale for bindemidlet anvendes mindst 50 vægt% af et hydraulisk materiale, såsom slagge, tekniske puzzolaner og/eller naturlige puzzolaner. Det hydrauliske materiale formales til en specifik overflade på mindst 400 m²/kg. Til råmaterialet sættes 0,1-5 vægt% af et plastificerende materiale, såsom en sulfoneret polyelektrolyt. Til råmaterialet sættes også ialt 0,5-8 vægt% natriumcarbonat og/eller natriumhydroxid. Tilsat i små mængder afkorter natriumcarbonatet og natriumhydroxidene hver for sig eller i kombination betydeligt hærkningstiden af betonen, giver udmærkede styrker og gør det muligt at anvende billige råmaterialer.

DK 155185 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af et bindemiddel til anvendelse i opslæmning, mørtel eller beton med et vand/cementforhold på mindre end 0,4, ved hvilken fremgangsmåde der som bindemiddel anvendes et hydraulisk materiale, som indeholder mindst 50 vægt% tekniske puzzolaner såsom slagge og/eller naturlige puzzolaner, idet i det mindste en del af puzzolanmaterialet formales til en specifik overflade på mindst 400 m²/kg, og der til råmaterialet sættes 0,1-5 vægt% af mindst en sulfoneret polyelektrolyt.

I det følgende menes ved "cement" et bindemiddel i almindelighed, som derfor ikke er begrænset til sædvanlig Portland-cement eller dets derivater.

Ulemper ved nutidens sædvanlige Portland-cementbeton er blandt andre ting den høje pris for bindemidlet, høj hydratiseringsvarme, dårlig dimensionsstabilitet og dårlig korrosionsresistens af betonen. Sidstnævnte ulempe er delvis et resultat af den omstændighed, at der som følge af hydratiseringen af cementen frigøres en stor mængde kalk Ca(OH)₂, der allerede reagerer med vand og svage syrer. Denne mængde kan andrage næsten en fjerdedel af hele mængden af bindemiddel, således at betonen i sur jord må beskyttes mod den korroderende virkning af syrerne i jorden.

Den dårlige korrosionsresistens af betonen skyldes delvis dens høje porøsitet, som igen kommer af den store mængde vand anvendt til blanding eller, hvor det drejer sig om stiv eller tør betonblanding, af utilstrækkelig tætning. Den mængde vand, som kræves til fuldstændig hydratisering af cementen, er sikkert ca. 25 vægt% af cementen, hvorimod der ved praktisk betonfremstilling hyppigt anvendes mere end den dobbelte mængde vand. I betonblandinger indeholdende en stor mængde cement kan den høje hydratiseringsvarme endvidere resultere i spændinger og revnedannelser, hvoraf følger dårlig korrosionsresistens.

Resistensen mod sulfat af sædvanlig cementbeton er også dårlig, hvilket skyldes det høje Al₂O₃-indhold af cementen, såle-

des at der i sulfatholdige omgivelser må anvendes en dyrere sulfatresistent, speciel cement til betonkonstruktioner.

Sålange den i øjeblikkeligt eksisterende cement har været anvendt, er der blevet gjort forsøg på at eliminere eller reducere de ovennævnte ulemper og besværligheder ved til cementen eller betonen at sætte industrielt producerede eller naturlige hydrauliske materialer indeholdende mindre kalk, dvs. puzzolaner, hvis pris er betydeligt lavere end prisen af cement, og hvis modstandsevne mod syrer og sulfater er højere, og hvis hydratiseringsvarme er lavere end af normal cement. En mere omfattende brug af disse additiver er hovedsageligt blevet begrænset af deres langsomme hydratisering og hærkning, hvilket resulterer i dårlig styrke og er imod nutidens industrielle mål.

Det vigtigste additiv til Portland-cement er højovnslagge fremstillet i forbindelse med fremstilling af råjern. I industrialiserede lande fremstilles dette biprodukt eller spildprodukt i så store mængder, at det er svært at finde anvendelse for det. I nogle lande er brugen af slagge almindelig, men den anvendte mængde er dog lille sammenlignet med den anvendte mængde cementklinker. Det mest almindelige indhold af slagge-cement er ca. 30-50%.

De hydrauliske egenskaber og reaktionsdygtigheden af slaggen afhænger hovedsageligt af dens basicitet, dvs. af forholdet mellem mængden af dens basiske komponenter og mængden af dens sure komponenter. Når man skal udtrykke reaktionsdygtigheden af slaggen, anvendes ofte den såkaldte F-værdi som defineret ved følgende ligning

$$F\text{-værdi} = \frac{\text{CaO} + \text{CaS} + 1/2 \text{ MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}}$$

Når F-værdien er større end 1,9, er slaggen meget reaktionsdygtig, hvorimod når F-værdien er mindre end 1,5, er slaggen

langsomt reagerende og dårlig. De hydrauliske egenskaber af slaggen afhænger også af slaggens glasindhold, som må være højere end 95% i en god slagge. Jo højere Al_2O_3 -indholdet er, des bedre er styrkeegenskaberne af slaggen, selvom mængden af Al_2O_3 -hydratiseringsforbindelser ikke direkte påvirker styrken.

Langsomheden af hydratiseringen og hærdningen, der skyldes den kemiske sammensætning og de fysiske egenskaber af slaggen, kan elimineres ved at formale slaggen til en høj specifik overflade. Det er blevet iagttaget, at styrken af slaggecement vokser hurtigt som en funktion af den specifikke overflade. P.g.a. dens høje indhold af glas er slaggen dog vanskelig at formale, og den krævede formalingsenergi kan være dobbelt så stor som med cementklinker.

Fremskyndelse af hydratiseringen af slagge kan også opnås ved hjælp af forskellige accelerators, hvoraf de bedst kendte er:

cementklinker,
forskellige sulfater, såsom anhydrit og gips,
læsket eller ulæsket kalk og
alkalier og alkaliske salte.

Blandt disse accelerators er cementklinker samt gips og klinker i fællesskab de mest almindeligt anvendte.

P.g.a. deres langsomme reaktioner har slaggecementer hovedsageligt fundet anvendelse som såkaldt lav-varme-cement i monolitiske betonkonstruktioner med henblik på at reducere risikoen for revnedannelse.

Flyveasken, der produceres i kraftværker ved forbrænding af kul, tørv osv. brændsler, har også været anvendt som aktivt fyldmateriale til lav-varme-cement og beton. Flyveasken er i

reglen et hydraulisk additiv, der reagerer langsommere end slagge, hvilket bl.a. skyldes dens lave indhold af kalk. Dens hydrauliske egenskaber forbedres i reglen ved tilsætning af kalkholdige komponenter, såsom læsket kalk og klinker, og ved at formale den til en høj finhed. Foruden af det anvendte brændsel afhænger sammensætningen og de hydrauliske egenskaber af flyveaske også af de herskende forbrændingsbetingelser. Friheden af flyveasken kan være af samme størrelsesorden som finheden af cementen.

Det er et formål med den foreliggende opfindelse at eliminere de ovennævnte ulemper og at angive en fremgangsmåde ved hjælp af hvilken, det er muligt ud fra biprodukter og spildprodukter fra industrien og ud fra naturlige puzzolaner at fremstille hurtigt hårdende bindemidler af høj kvalitet.

Opfindelsen er derfor bl.a. baseret på følgende ideer:

Det er blevet iagttaget, at ved siden af brugen af højere hærdningstemperaturer har brugen af iblandinger af visse slags en meget gunstig virkning på hydratiseringshastigheden af slagge, hvorfor klinker ikke kræves i så stor mængde og i nogle tilfælde slet ikke.

Det er velkendt, at højevnslagge reagerer langsommere end klinker, men at den endelige styrke af betonen baseret på begge bindemidlerne er lige stor.

Tilsætning af NaOH og Na_2CO_3 tillader f.eks. også rigelig brug af slagge i hurtigt reagerende cementer. Samtidig har en høj pH-værdi sammen med et rensat lignosulfonat en flydendegørende virkning på betonen.

Det er endvidere iagttaget, at jo højere basiciteten af slaggen er, og des mere fint formålet slaggen er, des højere er dens reaktionshastighed.

Slagge begynder således at reagere på samme måde som cement, når der tilsættes noget alkalisk salt, der virker som aktiva-

tor.

Det er også kendt, at reaktionen finder sted hurtigere, hvis hærdningstemperaturen hæves til f.eks. 40-90°C.

5

Det er yderligere blevet iagttaget, at basiciteten har en gunstig virkning på slaggen, hvis den formales til en tilstrækkelig specifik overfladeværdi (større end 400 m²/kg).

10 Det er muligt at anvende formalingshjælpemidler, der er i og for sig kendte (lignosulfonat eller ækvivalent), som muliggør fin formaling af slaggen, og som yderligere kan virke som plastificeringsmiddel i betonen senere hen.

15 Hydratiseringen af slagge og puzzolaner kan forbedres i det væsentlige ved at anvende plastificeringsmidler, såsom lignosulfonater og sulfonerede ligniner eller andre sulfonerede polyelektrolytter, hvorved forholdet mellem vand og cement i betonen kan reduceres betydeligt. Ved at tilsætte som regulator
20 for afbindingen både NaOH og Na₂CO₃ er det også muligt at anvende bindemidler med højt slaggeindhold i hurtigt reagerende cementer. Denne gunstige virkning er sandsynligvis baseret på den højere pH-værdi, hvorved slaggen eller puzzolanerne aktiveres samtidig med, at virkningen af plastificeringsmidlerne
25 forstærkes.

I betragtning af ovenstående er det muligt at sige, at plastificeringsmidlet (f.eks. lignosulfonat) og regulatoren (NaOH og Na₂CO₃) til sammen virker som en meget stærk plastificerende
30 kombination.

Ved formalingen er det også muligt at tilsætte formalingshjælpemidler, der er i og for sig kendte, og additiver, der forbedrer strømningsegenskaberne af det pulveriserede bindemiddel
35 eller egenskaberne af betonen fremstillet deraf (f.eks. luftfjernende midler o.s.v.).

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er derfor ejendommelig ved, at der til bindemidlet også sættes som regulator for afbinding-

gen og hærningen både NaOH og Na₂CO₃, hvorved mængden af tilsat Na₂CO₃ er 0,5-3 vægt%, og mængden af tilsat NaOH er 0,1-4 vægt%, beregnet på bindemidlet.

- 5 Ifølge opfindelsen kan i det mindste en del af iblandingen tilsættes i forbindelse med formalingen.

10 Ifølge opfindelsen kan bindemiddelkomponenterne afpasses således, at forholdet mellem den totale mængde jordalkalimetaller og mængden af siliciumdioxid i bindemidlet er 1,1-1,6, fortrinsvis 1,2-1,4.

15 Ifølge opfindelsen er det også muligt at anvende slagge og puzzolane materialer til fremstilling af hurtigt hærdende beton, hvis der foruden et flydendegørende middel anvendes NaOH og Na₂CO₃.

20 Flydendegørelsen er en vigtig faktor for at muliggøre brugen af små koncentrationer af alkaliske salte (f.eks. Na₂CO₃) og alkalihydroxider (f.eks. NaOH). Tilsat i små mængder afkorter disse materialer afbindingstiden betydeligt. Derved fremskyn-
der den høje pH-værdi hærningen og i kombination med en sulfoneret polyelektrolyt (f.eks. lignosulfonat eller sulfoneret lignin eller andet), bidrager det også til at forøge plastifi-
25 ceringsvirkningen. NaOH har på den anden side en afgørende indflydelse på afkortningen af afbindingstiden og hærningstiden, men påvirker også i nogen grad plastificeringen.

30 I en udførelsesform ifølge opfindelsen sættes der til blandingen

0,1-5 vægt% af mindst én sulfoneret polyelektrolyt eller ækvi-
valent og

35 0,5-3 vægt% Na₂CO₃ samt 0,1-4 vægt% NaOH.

Opfindelsen forklares nedenfor i lyset af nogle få eksempler.

Ifølge fremgangsmåden formales slagge og/eller andre puzzolane stoffer ved hjælp af 0,1-5% alkalilignosulfonat eller sulfoneret kraftlignin, eventuelt sammen med andre sulfonerede polyelektrolytter, såsom formaldehyd-melamin, formaldehyd-naphthalin eller andre kondensationsprodukter til en finhed på 400-800 m²/kg.

Under formalingen er det muligt samtidigt at tilsætte andre stoffer, som forbedrer formalingsprocessen, håndteringsegenskaberne af bindemidlet eller egenskaberne af betonen fremstillet med bindemidlet, såsom stoffer, der forbedrer strømmingen af bindemiddelpulveret, acceleratorer eller retarderingsmidler, luftfjerningsmidler osv.

Det skal bemærkes, at inden for opfindelsens rammer behøver alkalihydroxid og alkalisk salt ikke at blive tilsat i forbindelse med formalingen, men kan blandes i bindemidlet separat eller i forbindelse med blanding i betonen.

Alkalilignosulfonater eller sulfonerede alkaliligniner har en gunstig virkning på formalingsegenskaberne af bindemidlet.

På basis af den fælles virkning af fin formaling og brugen af formalingshjælpemidler og af midler anvendt til indstilling af hydratiseringshastigheden er det muligt ud fra slagge og/eller andre puzzolaner, især ved hjælp af varmhærdning at opnå en hurtigt hærdende, tæt og korrosionsresistent beton, hvori mængden af cementklinker er meget lille eller slet ikke findes (f.eks. 20-0%).

Eksempel 1

Virkning af acceleratorer på hærdning af bindemiddel på basis af slagge.

Den specifikke overflade af slaggen var 600 m²/kg, forholdet mellem bindemiddel og standardsand 1:3, forholdet vand/cement 0,35, mørtlens temperatur 50°C. Mørtelen blev hærdet i et var-

meskab ved 50°C (4 timer) og derefter i 20°C indtil kompres-
sion.

TABEL 1

5

		Trykstyrke			MN/m ²
Prøve nr.	Acceleratorer	1 dag	3 dage	28 dage	
10	1	0,8% NaHCO ₃ *)	0,4	1,2	17,0
	2	1% Na ₂ CO ₃ *)	20,6	26,5	31,1
	3	1% Na ₂ CO ₃ +0,1% NaOH	24,3	29,9	34,1
	4	1% Na ₂ CO ₃ +0,25% NaOH	28,5	32,9	36,0
	5	1% Na ₂ CO ₃ +1% NaOH	38,7	45,2	51,0

15

*) Til sammenligning med prøve 3-5 ifølge opfindelsen.

Som hydratiseringsmiddel blev tilsat 0,5% lignosulfonat og som
luftfjernende middel 0,1 ml tributylphosphat.

20

Ifølge de amerikanske patenter nr. 3.960.582, 3.959.004 og
4.032.251 anbefales brugen af NaHCO₃ og andre bicarbonater ved
siden af fluidisator for at opnå fritstrømmende beton.

25

Forsøg har imidlertid vist, at i bindemiddelblandinger inde-
holdende en stor mængde slagge og puzzolaner er brug af bicar-
bonater ikke fordelagtig på grund af deres lave pH-værdi. Brug
af bicarbonater resulterer i alt for langsomt afbindende og
hærdende beton, hvor hydratiseringen ikke kan fremskyndes til-
strækkeligt selv ved hjælp af varmhærdning.

30

Afhængende af de konkrete betingelser og af de krav, der stil-
les til betonblandingen og den hærdede beton, er det muligt at
anvende forskellige kombinationer af acceleratorer for at nå
målet på den mest økonomiske måde.

35

Det er også velkendt, at en stærk og holdbar beton opnås ved
til blandingen af betonen at anvende et minimum af vand og et

bindemiddel, der ikke indeholder et unødvendigt overskud af kalk.

5 I Portland-cementklinker anvendes en høj kalkmætningsgrad for at fremskynde hydratiseringsreaktionerne. Når hydratiseringen fremskyndes ved hjælp af varme, et lavt forhold mellem vand og cement og forskellige acceleratorer, er en høj kalkmætningsgrad mere skadelig end nyttig. I normal beton bevarer den tilsatte kalk en høj pH-værdi, som beskytter armeringen mod rust.

10 I tæt beton med lav porøsitet er dette unødvendigt, og den totale mængde jordalkalioxider må indstilles i overensstemmelse med bindemidlets SiO_2 -indhold. Når dette forhold er ca. 1,2-1,5, opnås også styrker svarende til de, der kan opnås med de bedste cementer ved hjælp af hydrauliske bindemidler, der an-

15 ses for ringere, såsom slagge og flyveaske, ved at anvende varmhærdning.

Eksempel 2

20 I dette eksempel gennemførtes igen prøve nr. 1, kun med tilsætning af NaOH, mens der i prøverne nr. 2 til 5 anvendtes blandinger ifølge opfindelsen i vekslende mængdeforhold mellem NaOH og Na_2CO_3 . Resultaterne er vist i tabel 2.

25

30

35

TABEL 2

5	Prøve nr.	Accelerator	Trykstyrke		
			1 dag	3 dage	7 dage
10	1	3,5% NaOH	2,5	8,3	28,8
	2	2,8% NaOH + 1% Na ₂ CO ₃	8,7	15,2	32,2
	3	2,3% NaOH + 1,6% Na ₂ CO ₃	13,3	25,6	37,6
	4	1,8 NaOH + 2,2% Na ₂ CO ₃	17,2	31,1	40,0
	5	1,5% NaOH + 2,7% Na ₂ CO ₃	21,5	33,3	45,6

Ligninsulfonat 1,5%

Vand/cementforhold 0,35

15 100% slagge (standardmørtel)

I det følgende eksempel 3 vises resultaterne af en prøve i fuld målestok.

20 Eksempel 3

Konsistens:

25 Forholdet mellem vand og cement i betonen fremstillet ved hjælp af fremgangsmåden ifølge opfindelsen ligger normalt ca. 25-40% under det tilsvarende forhold for OPC (sædvanlig Portland-cement). Selv i så tilfælde er bearbejdeligheden af den nye beton bedre end bearbejdeligheden af normal OPC-beton.

30 Ved at anvende en slaggemængde på 400 kg/m³ beton ændredes konsistensen af betonen målt som sætmål (i cm) som funktion af forholdet mellem vand og cement ved forsøg i fuld målestok med fabriksstøbt beton, således som det fremgår af følgende tabel 3.

TABEL 3

	Vand/cement- forhold	0,38	0,35	0,33	0,30	0,28	0,273
5	Sætmål (cm)	25	23,5	21	18	12	2

10 Når betonblanderens ikke var tilstrækkelig rensed for OPC-be-
ton, fremkom følgende resultater (tabel 4), som viser, at OPC
ikke skal blandes med den nye beton.

TABEL 4

15	Vand/cement- forhold	0,35	0,34	0,325
	Sætmål (cm)	22	22	12

20 "Chokhærdning" af den nye beton:

I en fabrik blev støbt et gulvelement under anvendelse af en
20% beton omfattende 340 kg slagge/m³ og med et forhold mellem
vand og cement på 0,41.

25

Efter forud lagring i 30 minutter blev elementet indført i en
infrarød ovn. Styrkens udvikling blev iagttaget ved at presse
15 cm terninger, som var blevet lagret på tilsvarende måde.
Der fremkom følgende resultater (tabel 5):

30

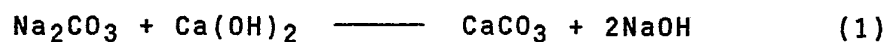
35

TABEL 5

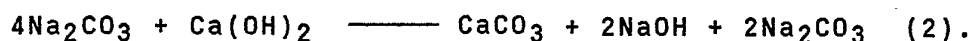
	Hærdningstid (h)	0,5	1,5	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
5	Gennemsnits-temperatur °C	31	58	66,5	66	67	67,5	68,5	68,5
10	Trykstyrke (MN/m ²)			21,5	24,5	26,0	30,0	34,6	36,5

Som det ses, var styrkeforøgelsen meget hurtig, og der kunne ikke iagttages nogen revnedannelse i elementet.

Det bør bemærkes, at det ikke er afgørende for fremgangsmåden ifølge opfindelsen, hvorledes OH-gruppen og alkalicarbonatet indføres i bindemidlet. Dette kan også finde sted ved hjælp af en kemisk reaktion f.eks. efter formlen



Tilsvarende kan alkalicarbonatet indføres ved at tilsætte en overskydende mængde deraf, hvorved f.eks. der sker en reaktion efter følgende formel



P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et bindemiddel til anvendelse i opslætning, mørtel eller beton med et vand/bindemiddel på mindre end 0,4, ved hvilken fremgangsmåde der som bindemiddel anvendes et hydraulisk materiale, som indeholder mindst 50 vægt% tekniske puzzolaner såsom slagge og/eller naturlige puzzolaner, idet i det mindste en del af puzzolanmaterialet formales til en specifik overflade på mindst 400 m²/kg,

og der til bindemidlet sættes 0,1-5 vægt%, beregnet på bindemidlet, af mindst en sulfoneret polyelektrolyt, kendet ved, at der til bindemidlet også sættes som regulator for afbindingen og hærningen både NaOH og Na₂CO₃, hvorved mængden af tilsat Na₂CO₃ er 0,5-3 vægt%, og mængden af tilsat NaOH er 0,1-4 vægt%, beregnet på bindemidlet.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendet ved, at i det mindste en del af iblandingen tilsættes i forbindelse med formalingen.

15

20

25

30

35