



19 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 101 49 008 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
C 04 B 22/14
C 04 B 40/00

21 Aktenzeichen: 101 49 008.9
22 Anmeldetag: 4. 10. 2001
43 Offenlegungstag: 17. 4. 2003

DE 101 49 008 A 1

71 **Anmelder:**
Bauhaus Universität Weimar, 35096 Weimar, DE

72 **Erfinder:**
Stark, Jochen, 99425 Weimar, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 **Quellzusatzstoff zur Modifizierung der Bindemittleigenschaften und Verfahren zu seiner Herstellung**

57 Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung eines Quellzusatzstoffes für mineralische Bindemittel zur Reduzierung eines Schwindeffektes und/oder zur Erreichung eines Quelleffektes bei der Erhärtung von Zement, Beton, Mörtel.

Dazu wird in einem ersten Schritt ein Calciumaluminat-sulfathydrat mit einem Aluminaträger und/oder einem Calciumaluminat-Zement in Anwesenheit einer Kalkkomponente in einem definierten Temperaturbereich und bei alkalischem pH-Wert in ein Monosulfat umgewandelt. In einem zweiten Schritt wird dem Monosulfat ein natürlicher und/oder technischer Sulfaträger stöchiometrisch oder überstöchiometrisch zur gesteuerten Bildung von Ettringit zugesetzt. Der so gewonnene Stoff dient als Quellzusatz für mineralische Bindemittel.

DE 101 49 008 A 1

Beschreibung

[0001] Beton und Zementstein sind auf Grund ihrer Bindemittelstruktur in Abhängigkeit von "inneren" und "äußeren" Parametern ständigen Volumenänderungen ausgesetzt. Eine besondere Gefahr für die Struktur des Zementsteins und des Betons stellen dabei alle Formen und Ursachen einer Volumenschwindung dar, weil durch eine behinderte Verformung eine Ribbildung verursacht wird. Die negativen Folgen, die mit dem Schwinden verbunden sind, werden durch Kraft- bzw. Lasteinwirkungen oder auch durch Korrosionsprozesse verstärkt; dies verursacht erhebliche Schwierigkeiten bei der Nutzung von Bauwerken und kann zu erheblichen Schädigungen führen. Im Bauwesen sind die unterschiedlichsten technologischen Maßnahmen zur Verminderung des Endschwindmaßes und zur Verbesserung der Beständigkeit gegenüber einer schädigenden Ribbildung von Beton- und Stahlbetonkonstruktionen bekannt [10, 25, 39]. So kann z. B. durch eine ein-, zwei- oder dreiaxiale Vorspannung der Bewehrung die Ribbeständigkeit der Baukonstruktionen wesentlich erhöht werden [4], obwohl die Druckspannung im Beton durch dessen Schwinden (auch teilweise) abgebaut wird.

[0002] Eine effektive Lösung zur Verhinderung einer schädlichen Volumenschwindung und somit einer Verbesserung der Beständigkeit von Beton- und Stahlbetonkonstruktionen ist durch die Verwendung von Quellzementen (quellenden mineralischen Bindemitteln) auf unterschiedlicher stofflicher Grundlage möglich [1, 9, 10, 39]. Ein erstes Patent zur Anwendung von Quellzementen wurde bereits von GUTTMAN [37] 1930 unter dem Titel "Verfahren zur Herstellung eines schwindfreien Betons" veröffentlicht. Quellzemente und die aus ihnen hergestellten Betone sollen beim Hydratationsvorgang folgende wesentliche Eigenschaften aufweisen:

- Quellung ohne Ribbildung
- Ausbildung einer hohen Dichtigkeit des Zementsteins und damit im Zusammenhang eine hohe Gas- und Wasserundurchlässigkeit
- hohe Dauerhaftigkeit
- Rib- und Schlagfestigkeit

[0003] Da die Volumenvergrößerung des Zementsteins bei einer bestimmten Festigkeit der Bindemittelmatrix eintritt bzw. mit einer Festigkeitsentwicklung einhergeht, wird die Spannung einer sich im Betonkörper befindlichen Bewehrung gewährleistet [10, 11, 43, 44]. Auf diese Weise kann ein-, zwei- oder dreidimensionaler Spannungszustand einer Stahlbetonkonstruktion erreicht werden; dieser Spannungszustand kann durch traditionelle Vorspannverfahren nur schwer realisiert werden [4, 18, 20].

[0004] Nach CHARTSCHENKO [11] sind Quellzemente diejenigen anorganischen Bindemittel, die eine zeitlich und räumlich gesteuerte Volumenzunahme aufweisen, um anschließend nach dem Schwindvorgang gezielt einen konstanten Quelleffekt als stabilen Zustand zu erreichen.

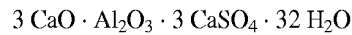
[0005] Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung von Quellzementen mit vorgegebenen Eigenschaften ist jedoch eine gezielte Abstimmung der Hydratationskinetik der Quellkomponente mit dem Erhärtungsverhalten der anorganischen Bindemittelmatrix.

Wirkprinzip

[0006] Um einen Quellvorgang in Abhängigkeit vom zeitlichen Verlauf der Bindemittelerhärtung zu erreichen, gibt es unterschiedliche Wirkprinzipien. Diese beruhen auf der

Grundlage einer Gasentwicklung, einer Hydroxidbildung oder einer Ettringitbildung mit einer einhergehenden Volumenvergrößerung der Reaktionsprodukte.

[0007] Die größte Bedeutung haben dabei im Bauwesen mineralische Bindemittel mit einer Quellkomponente (z. B. Quellzemente) auf der Basis einer Ettringitbildungsreaktion erlangt. Auf der Grundlage von Calciumaluminaten, Calciumaluminatzementen (CAC) als Aluminatträger in Verbindung mit einem Sulfatträger oder einem Sulfoaluminatzement (SAC) wird durch die Bildung des Minerals Ettringit



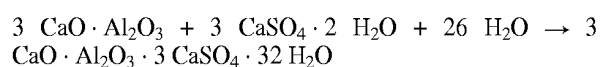
eine Volumenzunahme und somit eine Quellwirkung erreicht. Auf der Basis unterschiedlicher Calciumaluminatkomponenten, Calciumaluminatsulfatkomponenten in Verbindung mit unterschiedlichen Sulfatträgern kann eine Ettringitbildungsreaktion innerhalb der Bindemittelmatrix in Abstimmung mit dem Hydratationsprozeß realisiert werden.

[0008] Quellzemente (QZ) bestehen aus einer anorganischen Bindemittelmatrix, vorzugsweise einem Portlandzement, und einer Quellkomponente, die zum Beispiel durch eine Homogenisierung eines handelsüblichen Portlandzementes mit einer Quellkomponente als sogenannter Kompositzement gezielt hergestellt werden können. Bei bekannter Reaktivität der Bindemittelmatrix und des Sulfatträgers ist die Reaktivität der calciumaluminathaltigen Komponente bezüglich eines stöchiometrischen Umsatzes zum Ettringit eingeschränkt kalkulierbar. Die reaktionskinetischen Eigenschaften der Calciumaluminatkomponente hängen dabei von unterschiedlichen Einflußfaktoren (wie z. B. Herstellungsverfahren, Feinheit, Basizität) ab. Die schwierige Quantifizierung der Eigenschaften der Calciumaluminatkomponente als ein Reaktionspartner innerhalb der Quellkomponente sind auch als eine Ursache für die begrenzte Anwendung von Quellzementen im Bauwesen anzusehen.

[0009] Der Grundgedanke der Erfindung ist die Herstellung einer chemisch gut definierten calciumaluminathaltigen Komponente mit bekannter Reaktivität, um damit in Verbindung mit einem Sulfatträger und einem anorganischen Bindemittel Quellzemente mit reproduzierbaren und steuerbaren Eigenschaften herstellen zu können.

[0010] Die Erfindung beinhaltet eine mineralische Quellkomponente auf der Basis eines Calciumaluminathydrates in Verbindung mit einem Sulfatträger und gleichzeitig ein Verfahren zur Herstellung und Verwendung eines Quellzusatzstoffes zur Reduzierung eines Schwindefektes und/oder zur Erreichung eines Quelleffektes bei der Anwendung und Verarbeitung von Zement, Beton, Mörtel und daraus modifizierten Bindemitteln für den Innen- und/oder Außenbereich während des Abbindevorganges und/oder zur Vorspannung von Bauelementen und anderer modifizierter Konstruktionen in Verbindung mit mineralischen Bindemitteln.

[0011] Während der Hydratation eines Portlandzementes kommt es zum Beispiel über die Hydratation des Klinkerminerals C_3A ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) in Verbindung mit einem Calciumsulfat zur Bildung von Ettringit.



[0012] Diese Reaktion ist in erster Linie von der Konzentration des Klinkerminerals C_3A innerhalb der Bindemittelmatrix, dem Sulfatangebot und dem pH-Wert der Bindemittelsuspension abhängig.

[0013] Diese Parameter haben auch einem entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung und den Habitus der Ettringitkri-

stalle.

[0014] Die Ettringitbildung ist gleichzeitig mit einer Volumenänderung verbunden. Dieser Effekt wird bei der gezielten Anwendung eines Quellzusatzstoffes ausgenutzt, um bei den beispielsweise o. g. Bindmittelsystemen in der Hauptsache auf mineralischer Basis einen Quelleffekt zur Schwindreduzierung und/oder zur Erreichung eines vorgespannten Zustandes einer Beton- bzw. Stahlbetonkonstruktion zu bewirken.

[0015] In Abhängigkeit vom Aluminat- und Sulfatgehalt des Portlandzementes wird auch Ettringit in einer nicht störenden Menge während des allgemeinen Abbindevorganges gebildet, gleichzeitig wird aber zwangsläufig bei einer Anwendung eines Quellzusatzstoffes auf der Grundlage einer Ettringitbildung das vorhandene Reaktionsmilieu innerhalb der Bindemittelsuspension ausgenutzt (pH-Wert).

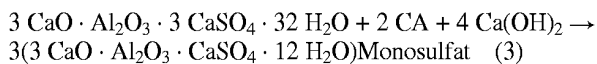
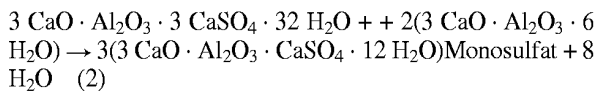
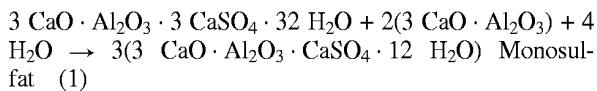
[0016] Die Berechnung der Zusammensetzung des Quellzusatzstoffes erfolgt auf der Grundlage des Aluminatgehaltes, wobei der Sulfatträger mindestens stöchiometrisch, in der Regel überstöchiometrisch zugesetzt wird, um einen vollständigen Umsatz der Aluminatkomponente zu garantieren. Damit wird ein späteres, unkontrollierbares Ettringitwachstum innerhalb der verfestigten Bindemittelmatrix ausgeschlossen und somit einer Schädigung an der erhärtenden Quellzementmatrix entgegengewirkt.

[0017] Gemäß des Erfindungsanspruches wird als Alternative zu bisher angewandten Quellmitteln die Herstellung und Anwendung eines Quellzusatzstoffes auf einer Calciumaluminatsulfathydrat-Basis empfohlen.

[0018] Die Herstellung dieses Quellzusatzstoffes erfolgt dabei in folgenden zwei Stufen:

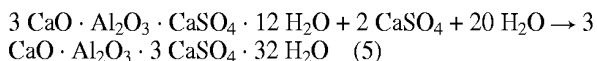
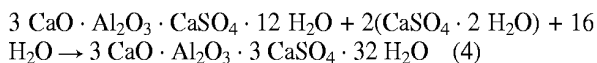
1. Stufe

[0019] Umwandlung eines Calciumaluminatsulfathydrates, beispielsweise Ettringit, mit einem Calciumaluminat bzw. mit einem Calciumaluminathydrat in Monosulfat (Gleichungen 1, 2) oder mit einem Klinkermineral eines Calciumaluminatzementes (CAC) gemäß Gleichung 3 unter Zusatz einer Kalkkomponente (Brantkalk, Kalkhydrat).



2. Stufe

[0020] Reaktion des Monosulfates beispielsweise mit REA-Gips oder Anhydrit zu Ettringit (Gleichungen 4, 5)



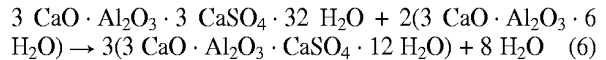
[0021] Mit dem Einsatz eines technisch verfügbaren Calciumaluminatsulfathydrates, beispielsweise Ettringit, in Verbindung mit einem kostengünstigen Sulfatträger, beispielsweise REA-Gips, kann ein stöchiometrisch gut defi-

niertes Quellzusatzmittel beispielsweise als Trockenmischung hergestellt und gleichzeitig dem Portlandzement als Zusatzstoff zugesetzt werden. Ein stöchiometrisch gut definiertes und leicht dosierbares Quellzusatzmittel ist Voraussetzung, um bei der Anwendung einen gesteuerten Quelleffekt in Abstimmung mit dem Hydratationsverlauf der Bindemittelmatrix zu erreichen.

Anwendungsbeispiele

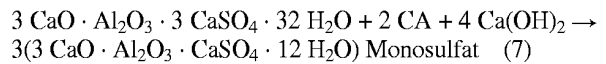
Umwandlung eine Ca-Al-sulfat-hydrates (Ettringit) in Monosulfat (Ausgangsstoff 1 der Quellkomponente)

1. Ettringit + Ca-Al-hydrat (beispielsweise $\text{C}_3\text{A} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$)



[0022] 100 kg techn. hergestellter Ettringit werden mit 60,3 kg Calciumaluminathydrat ($\text{C}_3\text{A} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) in 68 kg Wasser suspendiert. Die Suspension wird anschließend bei 80°C eine Stunde gerührt. Danach kann der Feststoff (Reaktionsprodukt: Monosulfat) gemäß der Umsetzung nach Reaktionsgleichung (6) beispielsweise mittels einer Zentrifuge, Kammerfilterpresse oder Drehzellenfilter von der flüssigen Phase getrennt und getrocknet, vorzugsweise mahlgetrocknet, werden. Gegebenenfalls ist noch eine granulometrische Aufbereitung notwendig, um die Feinheit der Quellkomponente (Ausgangsstoff 1) auf das Bindemittel abzustimmen.

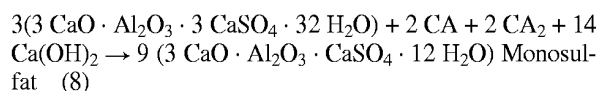
2. Ettringit + Calciumaluminat CA auf der Grundlage eines Calciumaluminatzementes (CAC) bei einer stöchiometrischen CaO-Zugabe als Kalkhydrat



[0023] 100 kg techn. hergestellter Ettringit werden mit 34 kg CAC (Calciumaluminatphase CA) und 23,8 kg Kalkhydrat in 85 kg Wasser suspendiert. Die Suspension wird anschließend bei 65°C eine Stunde gerührt. Danach kann der Feststoff (Reaktionsprodukt: Monosulfat) gemäß der Umsetzung nach Reaktionsgleichung (7) beispielsweise mittels einer Zentrifuge, Kammerfilterpresse oder Drehzellenfilter von der flüssigen Phase getrennt und getrocknet, vorzugsweise mahlgetrocknet, werden.

[0024] Gegebenenfalls ist noch eine granulometrische Aufbereitung notwendig, um die Feinheit der Quellkomponente (Ausgangsstoff 1) auf das Bindemittel abzustimmen.

3. Ettringit + ein Gemisch aus den Calciumaluminaten CA und CA_2 auf der Grundlage eines Calciumaluminatzementes (CAC) bei einer überstöchiometrischen CaO-Zugabe (108%) als Kalkhydrat



[0025] 100 kg techn. hergestellter Ettringit werden mit 22,8 kg CAC (Calciumaluminatphasen CA und CA_2) und 29,8 kg Kalkhydrat in 85 kg Wasser suspendiert. Die Suspension wird anschließend bei 60°C eine Stunde gerührt. Danach kann der Feststoff (Reaktionsprodukt: Monosulfat) gemäß Gleichung (8)) beispielsweise mittels einer Zentrifuge, Kammerfilterpresse oder Drehzellenfilter von der flüssigen Phase getrennt und bei max. 40°C getrocknet, vor-

zugsweise mahlgetrocknet, werden. Gegebenenfalls ist noch eine granulometrische Aufbereitung notwendig, um die Feinheit der Quellkomponente (Ausgangsstoff 1) auf das Bindemittel abzustimmen.

Reaktion des Ausgangsstoffes 1 (Monosulfat) der Quellkomponente mit dem Ausgangsstoff 2 (Sulfatträger) zur Erzielung eines Quelleffektes durch eine gezielte und gesteuerte Ettringitbildung in Abhängigkeit vom Erhärtungsverhalten der Bindemittelmatrix

[0026] Mit der vorstehend beschriebenen Herstellung des Ausgangsstoffes 1 der Quellkomponente steht mit dem Monosulfat

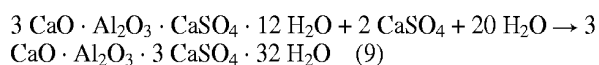


eine stöchiometrisch gut definierte Verbindung zur Verfügung, um damit eine exakte Dosierung des Sulfatträgers steuern zu können. Die technischen Sulfatträger Anhydrit bzw. REA-Gips sind ebenfalls gegenüber den entsprechenden natürlichen Sulfaten in einer entsprechenden Reinheit verfügbar. Mit dieser Voraussetzung ist es möglich, eine gezielte, auf das Bindemittel abgestimmte, Dosierung für den jeweiligen Anwendungszweck vornehmen zu können.

[0027] Im Normalfall erfolgt eine überstöchiometrische Dosierung des Sulfatträgers, um einen vollständigen Umsatz der Ettringitbildungsreaktion zu garantieren, um somit eine spätere Ettringitbildung ausschließen zu können.

[0028] Für porenhaltige Erzeugnisse ist auch eine stöchiometrische Dosierung des Sulfatträgers möglich, da durch eine spätere Ettringitbildung innerhalb der verfestigten Bindemittelmatrix, bedingt durch einen möglichen inneren bzw. äußeren Sulfatangriff, ein freies Kristallwachstum in den Porenräumen stattfinden kann und somit keine Kristallisationsdrücke auftreten, die zu einer Schädigung der Bindemittelmatrix bzw. des Bauteiles führen können. Die beiden Einzelkomponenten der Quellkomponente können gemäß den Patentansprüchen einzeln oder als Trockengemisch, beispielsweise einem Werk trockenmörtel oder einer Bindemittelsuspension, zugesetzt werden.

1) Anwendung mit Anhydrit als Sulfatträger in einem Werk trockenmörtel (stöchiometrisch berechneter Sulfatüberschuß: 2.2%)

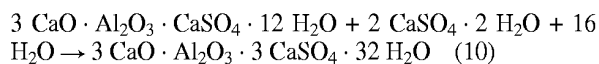


Ansatz:

95.5 kg Werk trockenmörtel mit 4.5% Quellkomponente
2.86 kg Monosulfat
1.64 kg Anhydrit

[0029] Die entsprechenden Einzelkomponenten werden in einer geeigneten Homogenisierereinrichtung homogenisiert, das Produkt kann anschließend als Werk trockenmörtel mit einem Quellzusatzstoff verwendet werden.

2) Anwendung mit REA-Gips als Sulfatträger in einer Bindemittelsuspension (stöchiometrisch berechneter Sulfatüberschuß: 3.6%)



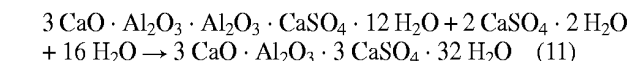
Ansatz:

92 kg Portlandzement CEM I 42,5 R mit 8% Quellkompo-

nente
52 kg Wasser
5.09 kg Monosulfat
2.91 kg REA-Gips

5 [0030] Nach der Herstellung des Bindemittelleimes (Portlandzement und Wasser) kann die Quellkomponente trocken, beispielsweise als Einzelkomponente, oder als komplett homogenisierte Quellkomponente der Bindemittelsuspension zugesetzt und weiterverarbeitet werden. Das Produkt kann anschließend als ein Bindemittelleim mit einem Quellzusatzstoff verwendet werden.

10 3) Anwendung mit REA-Gips als Sulfatträger in einer Bindemittelsuspension (stöchiometrisch berechneter Sulfatüberschuß: 1.8%)



20 Ansatz:

88 kg Portlandzement CEM I 42,5 R mit 12% Quellkomponente
50 kg Wasser
25 7.68 kg Monosulfat
4.32 kg REA-Gips

[0031] Nach der Herstellung des Bindemittelleimes (Portlandzement und Wasser) kann die Quellkomponente trocken, beispielsweise als Einzelkomponenten, oder als komplett homogenisierte Quellkomponente der Bindemittelsuspension zugesetzt und homogenisiert werden. Das Produkt kann anschließend als ein Bindemittelleim mit einem Quellzusatzstoff verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Quellzusatzstoffes für mineralische Bindemittel zur Reduzierung eines Schwindeffektes und/oder zur Erreichung eines Quelleffektes bei der Erhärtung von Zement, Beton, Mörtel für den Innen- und/oder Außenbereich durch eine gezielte Volumenzunahme der Bindemittelmatrix und/oder zur chemischen Vorspannung von Bauelementen und anderen Konstruktionen aus mineralischen Bindemitteln nach Beendigung des Erhärtungsvorganges, **dadurch gekennzeichnet**,

daß in einem 1. Schritt ein Calciumaluminatsulfathydrat, vorzugsweise Ettringit, mit einem Aluminatträger, vorzugsweise mit einem Calciumaluminathydrat mit 0,5 bis 6 Mol Kristallwasser und/oder einem Calciumaluminat Zement (CAC), in einem definierten Temperaturbereich bei einem pH-Wert im alkalischen Milieu und einer Kalkkomponente die Umwandlung in Monosulfat erfolgt und in einem 2. Schritt

dem Monosulfat ein natürlicher und/oder technischer Sulfatträger bzw. ein sulfathaltiger und bindemittelverträglicher Industrieanfallstoff stöchiometrisch oder überstöchiometrisch zur gesteuerten Bildung von Ettringit zugesetzt wird und als Quellzusatzstoff für mineralische Bindemittel dient.

2. Verfahren nach Pkt. 1. dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperaturen im Bereich von 40°C bis 150°C eingestellt werden.

3. Verfahren nach Pkt. 1. dadurch gekennzeichnet, daß in der Suspension ein pH-Wert $\geq 9,0$ eingestellt wird.

4. Verfahren nach Pkt. 1. dadurch gekennzeichnet, daß

die Reaktion innerhalb einer Suspension durch Zugabe von gebranntem und/oder gelöschtem Kalk gesteuert werden kann.

5. Verfahren nach Pkt. 1. dadurch gekennzeichnet, daß dem Monosulfat ein natürlicher und/oder technischer Sulfatträger, vorzugsweise REA-Gips, Anhydrit, Halhydrat bzw. sulfathaltige Industrieanfallstoffe, zugesetzt werden.

6. Verfahren nach Pkt. 1. und 5. dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfatträgerzugabe auf der Grundlage des SO_3 -Gehaltes der Sulfatträger stöchiometrisch oder überstöchiometrisch in einem Bereich von 1,0 bis 1,35, bezogen auf den Aluminaträger (Al_2O_3 -Gehalt), erfolgt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -