



LUND UNIVERSITY

Beständighet hos härdad lera : lerblock för varmt klimat

Ondrus, Ivan

1987

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Ondrus, I. (1987). *Beständighet hos härdad lera : lerblock för varmt klimat*. (Rapport TVBM; Vol. 3029). Avd Byggnadsmaterial, Lunds tekniska högskola.

Total number of authors:

1

General rights

Unless other specific re-use rights are stated the following general rights apply:

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Read more about Creative commons licenses: <https://creativecommons.org/licenses/>

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

LUND UNIVERSITY

PO Box 117
221 00 Lund
+46 46-222 00 00

AVDELNINGEN FÖR BYGGNADSMATERIALLÄRA
TEKNISKA HÖGSKOLAN I LUND
DIVISION OF BUILDING MATERIALS
LUND INSTITUTE OF TECHNOLOGY
och
Lundagruppen för habitatstudier

BESTÄNDIGHET HOS HÄRDAD LERA

Lerblock för varmt klimat

Ivan Ondrus

BESTÄNDIGHET HOS HÄRDAD LERA

Lerblock för varmt klimat

Ivan Ondrus

ISSN 0348-7911

ISSN 0281-298X

Adress:

Byggnadsmateriallära
Tekniska Högskolan i Lund
Box 118
221 00 LUND

INNEHALLSFÖRTECKNING

Sidan

Förord	
Summary	
Sammanfattning	
1 INLEDNING	1
1.1 Syfte	
2 KALLOR OCH AVGRÄNSNINGAR	3
2.1 Den principiella betydelsen av Ringsholt och Hansens arbeten	
2.2 Kritiska röster om beständighet. Brosch och Ney	
2.3 CoBometoden	
2.4 Stabilisering av lera med kalk	
2.4.1 Puzzolanreaktioner vid stabilisering av lerjord med kalk	
2.5 Avgränsningar	
2.5.1 Skillnaden mellan den danska, den tyska, och TD-härddningen	
2.5.2 Skillnader mot CoBo	
2.5.3 Skillnader mot lerstabilisering med kalk m m : Beständighet är viktigare än hållfasthet	
3 LERA	13
3.1 Lateritjordar	
3.2 Lera som råvara	
4 EXPERIMENTDEL	18
4.1 Ingående råvaror	
4.2 Provkroppstillverkning	
4.2.3 Proportionering	
4.3 Tryckhållfasthetsprovning	
4.4 Resultat för lera utan sand	
4.5 Inverkan av produktionsvillkor och kalktillsats	
4.6 Kontinuerlig lagring i luft resp i vatten	
4.7 Upprepad uttorkning och vattenmättnad	
4.8 Resistens mot avjoniserat vatten	
4.9 Resistens mot syra, bas och sulfat	
4.10 Karbonatisering	
5 STRUKTURANALYS	33
5.1 Svepelektronmikroskopiering (SEM)	
5.2 Bestämning av specifik yta - BET	
5.3 Röntgendiffraktometri	
5.4 Resultat av röntgenundersökningarna	
5.4.1 Förfinade kantlängder	
5.4.2 Multifasanalys	
5.4.3 Teknisk tolkning av röntgendiffraktometri	
5.5 Kalorimetri	
5.6 Autoklavering	
6 STRUKTUR OCH KEMISK REAKTIVITET	46
6.1 Likheter mellan snöflingor och TD-härdad lera	
6.2 Liknelse mellan puzzolaner och TD-härdad kaolin	
6.3 Aluminiumhydroxidens reaktivitet med baser	
6.4 Kaolinitens reaktivitet med kalk	
6.5 Andra lermineralers reaktivitet med baser Ca, Mg m m.	
6.6 Vilken reaktionstyp	

7	STRUKTUR OCH REAKTIONER	56
7.1	Strukturer före och efter reaktionerna	
7.1.1	Hypotes om varför det bildas kontinuerliga skikt och inte runda korn	
7.1.2	Hypotetisk reaktionsföljd	
7.2	Alternativa reaktioner	
7.3	Polymerisering	
7.3.1	Initieringsperiod	
7.3.2	Sammanfogning	
7.3.2.1	Större kaolinitiskivor genom koordination - anjonpolymerisering	
7.3.2.2	Hydrogranater - katjonpolymerisering	
7.3.2.3	Tobermorit - kondensationpolymerisering	
7.4	Sodalit - sampolymerisering	
7.4.1	Polyfunktionell stegvis-reaktion polymerisering	
7.5	Pyramiderna - Davidovits	
8	STRUKTURENS STABILITET	68
8.1	Sprickor och sprickbildning	
8.1.1	Mikrosprickor	
8.1.2	Makrosprickor	
8.1.3	Läkning av sprickor	
8.1.4	Fördelar med industriell produktion	
8.2	Jämförelse med stabiliteten hos aluminatcement	
8.2.1	Karbonatisering av Al-cement	
8.3	Stabilitet hos granater	
8.3.1	Varför granatkornen inte blir stora	
8.3.2	Varför blir granatkornen pasiverade efter karbonatiseringen	
8.4	Stabilitet hos andra faser	
8.5	Vittring och struktur	
8.6	Beständighet hos TD i större sammanhang	
9	SLUTDISKUSSION	83
	Bilaga 1 - Ole Peterson	
	Referenslitteratur	

FORORD

Det här rapporterade projektet utfördes inom ramen för Lundagruppen för Habitatstudier, LNTH, då under ledning av professor L. Reuterswärd, under nära samarbete med avdelningen för byggnadsmateriallära, LNTH, under ledning av professor A. Hillerborg. A. Hillerborg har varit handledare vid forskarutbildningen, där den här rapporten ingår.

Delar av undersökningen utfördes som uppdrag på olika avdelningar vid Kemikentrum i Lund, på Byggnadsmateriallära KTH och på Strukturkemi vid Stockholms universitet. Projektet finansierades genom BFR-anslag, projektnummer 850657-1, under benämning "Kalkstabiliserad kaolinitlera i lerblock".

Särskilt tack riktas till Olle Petersson för hans engagerade och tidskrävande oavlönade insats. Tack riktas även till tekn. dr. Birgitta Hässler, för värdefulla tips och uppmuntran.

Ivan Ondrus

Lund, december 1987

SUMMARY

High strength building blocks can be produced from mixtures of powdered slaked lime and powdered lateritic soil compacted at high pressure and moist-cured for one day at temperatures between 80 and 100 °C. (Ringsholt T. and Hansen T.C., 1978). Different laterites have been investigated. Long term behavior has not been estimated. The idea of producing blocks has been illustrated by an experimental method consisting of: 1) homogenisation of dry and powdered clay with lime and small amounts of water 2) pressing in the molds by means of two movable pistons at 30 MPa and 3) curing in saturated steam at elevated temperatures between 40 and 100 °C.

This project extends Ringsholt and Hansen's analysis. 1) The reactions between pure kaolinite and lime have been further studied. 2) The moisture resistance and carbonation of the products of reaction have been investigated. 3) Method of producing durable building blocks for developing countries has been discussed.

The amounts of added lime-powder was between 25 and 75 % by weight of kaolinite. 18 % by weight of water related to dry mixture of powders was added. In main series sand < 0.5 mm was added as 1/3 of total weight of the dry mixture to avoid problems with compacting such fine materials. After sufficient curing e.g. 2 h at 90 °C water-resistance has been achieved. Depending on lime content and curing time compressive strength of water saturated specimens was between 10 and 45 MPa.

The main series with 50 % added lime achieved a compressive strengths of 30 MPa by being cured in 10 days at 90 °C and 150 days at 45 °C. By curing at normal temperatures water-resistance has not been achieved during almost one year. Both the experiments and some references show that 40 °C is the lowest limit for desired changes. A possibility to harden the blocks one day at 90 °C and the following days cure them in water at lower temperatures e.g. 40 or 60 °C has been investigated with regard to possibility of utilizing the sunshine in hot countries. At 20 °C no growth of compressive strength has been observed. At temperatures 45 °C or more the growth was remarkable.

Carbonation of the cured samples has been investigated in water solutions of carbonates, in ordinary air and by cyclical soaking in soda water (H_2CO_3) followed by drying at 90 °C. Carbonation in water solutions caused no damage or an expected rapid lowering of compression strength due to alkaline hydrolysis of aluminous cements. At temperatures 90 °C a remarkable growth of strength appeared. After repeated soaking in soda water and drying some of the samples cracked. The surface of Portland cement mortar treated in the same way with soda water crumbled. Shrinkage caused by carbonation has not been investigated because the specimens were too small for this purpose.

The other experiments concerning long term behaviour show the expected low resistance against Na_2SO_4 -solution and satisfactory resistance against NaOH -solution.

An investigation of cured specimens in Scanning Electron Microscope show that the structure of cured specimens consists of layer minerals. According to X-ray investigation garnets, tobermorite and in x-rays more visible kaolinite appear during reactions. Thus: No remarkable consumption of kaolinite has been found. No drastic growth of specific surface has been found. The reactions are exothermic. Curing in an

autoclave at temperatures about 200 °C gave higher tensile strength than that achieved by curing at temperatures lower than 100 °C.

Experiments and references indicate that the glueing components are calcium - alumino - hydrates, where water can be partly substituted by SiO₂ and probably even by CO₂. That means from a practical point of view that the product has to be considered as being bonded like aluminous cement concrete and not like pozzolanic or Portland cement concrete.

Parts of the report are discursive and argumentative. Descriptions of supposed chemical reactions are presented parallel with discussions concerning the theories of knowledgs and scientific methods. The target is to make statements concerning the ability to withstand the climate in hot countries. The chemical reactions are described as polymerisation. A model is presented. Even in other countries, e g in USA, terms as geopolymers, inorganic polymers etc are nowadays succesfully used.

To get good resistance the added lime has to be consumed during the curing time or afterwards through carbonation. pH-value has to be lowered. Therefor the carbonation is "welcome".

Concerning the ability to withstand chemical attacks it is necessary to underline that alkali aluminates - have a high solubility. That is one of the reasons for problems with high alumina cements. However alkali-alumino-silicates (zeolites) withstand water much better. Zeolites can be synthetised at normal temperatures but only through highly skilled process controls. Because of lack of practical experiences with synthetic zeolites in connection with building and the fact that low density and strength has to be expected, a strict avoidance of alkalis in raw materials is proposed. In other case alkalies can through time be released by ion exchanging process and then attack the cementing agent - calcium - aluminates - hydrates - in the same way as alkaline hydrolysis in high alumina cements. That means lower strengths and higher porosity, with a time delay and ultimately possible destruction.

Another goal of the project was to evaluate the possibilities suggested by the technology for masonry units patented by Hansen and Ringsholt in Great Britain in 1974. The primary condition for producing masonry units is contrary to the patent a broad investigation of the planned quarry. The production can be done only with specific lateritic soils. According to Brosch and Ney, who have responded to Hansen and Ringholt's work, almost all alkalis, SO₄ and MgO have to be avoided. The high content of iron oxides supposed in the patent is probably not of interest. Some further investigations concerning technical properties are necessary before a careful introduction of technology can be achieved.

In this project changes in the technology are proposed:

- 1) Break down and eventual drying of raw materials.

Raw material here means, contrary to all other publications, the lateritic soil, rich in kaolinite and with very little alkalis, white, slightly pinkish, and light in colour. The lateritic soil often lays under the laterite, which is red, yellowish -brown, hardened ironstone crust. There is a possibility of disintegrating the soil in a mill together with lime, but other reactions which have not been investigated take place during the grinding.

2) Homogenisation with lime with a possible minimum of added water.

Proportions have to be adapted to local conditions. Because of lower amount of kaolinite i lateritic soils (about 40%) is the expected amount of added lime 10% of clay. Adding sufficient fibre can be very effective for long term behavior. The correction of grain size distribution by adding sand has to be done in case of risks for cracking.

3) Forming and compacting at high pressure in the same way as in producing lime-sand bricks or forming clay bricks by dry method.

4) Steam curing in a chamber or an autoclave.

Needed curing time depends on raw material, amount of added lime, curing temperature and desired qualities.

The quality of the product can be adapted to lay between dried soil and synthetic stone depending on climate, cultural and economic circumstances, because this material seems to be, during the time of production, unusually easy to manipulate.

SAMMANFATTNING

Syftet med det här redovisade projektet var att dels genom litteraturstudier och dels experimentellt kontrollera reaktioner mellan kalk och kaolin vid förhöjda temperaturer samt undersöka reaktionsprodukternas resistens mot vatten och koldioxid från luft (karbonatisering). Metod för tillverkning av provkroppar följde i princip en metod beskriven av Ringsholt och Hansen, 1978. Metoden består av 1) homogenisering av lera med kalk, bägge i pulverform och lite vatten, 2) efterföljande komprimering av blandningen med ett tryck av 30 MPa i ett pressverktyg och 3) härdning av provkroppen i mättad ånga vid temperaturer mellan 40 och 90 °C. Försöken utfördes med triklin kaolinit, pulverfraktion under 2 mikron.

Den undersökta kalktillsatsen låg mellan 25 och 75% av lerpulvrets vikt. Den minimala kalktillsatsen för vattenresistens tycks ligga under 10%. För produktion av större serier behövdes sandtillsats, eftersom en så finfördelad råvara medförde problem med pressverktygen. Sandtillsatsen medförde en måttlig sänkning av tryckhållfastheten men minskade provkropparnas sprickbenägenhet. Efter tillräckligt lång härdning (t.ex. 2 h vid 90 °C) blev provkropparna vattenresistenta. Beroende på kalktillsatsen och härdningstiden låg de uppmätta tryckhållfastheterna mellan ca 10 och 45 MPa i vattenmättat tillstånd.

Huvudserien innehöll 50% kalk och 18% vatten relativt det torra pulvrets vikt. Efter härdning vid 90 °C i 10 dygn blev tryckhållfastheter ca 30 MPa; vid 45 °C uppnåddes samma hållfastheter efter ca 150 dygn. Vid härdning vid normaltemperatur blev provkropparna inte vattenresistenta ens efter nästan ett år. Flera uppgifter tyder på att 40 °C är en kvalitetsgräns. Möjlighet att härda materialet under kortare tid (t.ex. 1 dygn) vid 90 °C och efterhärda vid lägre temperaturer undersöktes med sikte på utnyttjande av solvärme i varma länder. Vid 20 °C tycks inte hållfasthetstillväxten äga rum men vid temperaturer över 45 °C är tillväxten markant.

Karbonatiseringen av den färdiga produkten undersöktes dels i karbonatlösningar, dels vid luftlagring och dels genom cykliskt upprepad uttorkning vid 90 °C och neddoppning i kolsyrat vatten. Karbonatisering i karbonatlösning gav ingen markant ändring. Vid temperatur 90 °C kunde till och med en hållfasthetsökning konstateras. Efter upprepad uttorkning och neddoppning i kolsyrat vatten sprack provkropparna vid den första undersökningen, men vid upprepat försök förblev de intakta. Ytan hos provkroppar av portlandcementbruk utsatta för samma cykliska behandling smulades successivt sönder.

Övriga undersökningar av beständigheten vid extrema villkor gav förväntade resultat - låg resistens mot Na₂SO₄ i lösning och tillfredställande resistens mot NaOH lösning.

Strukturundersökningar utförda på det färdighärdade materialet visar att strukturen består av skiktmineral. Enligt röntgenundersökningen bildas det under reaktionen vid de förhöjda temperaturerna granatfaser, tobermorit och i röntgen blir mera kaolinit synligt. Någon markant förbrukning av kaolinit kunde alltså inte konstateras. Ingen drastisk ökning av specifika ytan kunde konstateras. De aktuella reaktionerna visade sig vara exoterma. Autoklavering av samma råvaror vid temperaturen kring 200 °C gav högre draghållfastheter än vad som uppnås vid temperaturer under kokpunkten.

Av försöken och literaturuppgifterna framgår indirekt att den kittande fasen är kalciumaluminathydrater där vatten partiellt kan substitueras med SiO_2 och troligtvis även med CO_2 . Detta betyder i praktiken att produkten skall ses som aluminatcementliknande och inte som puzzolancement resp. portlandcementliknande.

En del av arbetet är spekulativt. Parallellt med beskrivningen av de tänkbara kemiska reaktionerna diskuteras kunskapsteori och vetenskapsmetodik med syftet att kunna uttala sig om beständighet i varmt klimat. De kemiska reaktionerna förklaras med hjälp av polymerisering. En egen modell presenteras. Även internationellt (t.ex. i USA) börjar polymeriseringstankgångar och begrepp som geopolymere, oorganiska polymerer m m framgångsrikt användas.

För att materialet skall kunna betraktas som beständigt skall den tillsatta kalken antingen förbrukas under produktionen (vid förhöjd temperatur) eller efteråt genom karbonatiseringen. Bl a därför kan karbonatisering anses vara "välkommen".

Beträffande den kemiska beständigheten understryks här faktum att alkalialuminater är lösliga. Det är bl a detta som medför problem med aluminatcement. Däremot är alkalialuminosilikater (zeoliter) högst sannolikt vattenresistenta. Zeolitsyntes kan göras även vid normala temperaturer dock endast vid en högkvalificerad produktionstyrning. Med hänsyn till bristen på praktiska erfarenheter med syntetiska zeoliter i byggnadstekniska sammanhang och att de troligtvis ger låga hållfastheter, föreslås strikt undvikande av alkalier i råvaran. Alkalier som frigörs från råvaran t ex med tiden genom jonbyte, kan annars anfälla den kittande fasen - kalciumaluminater - på samma sätt som i aluminatcement, dvs med tidsförskjuten hållfasthetsminskning och eventuellt sönderfall.

Det här redovisade projektets vidare syfte var att kontrollera underlag till en lerblocktillverkningsteknologi patenterad av Hansen och Ringsholt 1974 i England. Den principiella förutsättningen för produktion av lerblocc är till skillnad från patentet en omfattande geologisk och kemi-mineralogisk undersökning av det tilltänkta lertaget. Produktionen kan inte göras med vilken laterit som helst. Enligt Brosch och Ney, 1980 vilka reagerade på patentet och utförde en del experiment, skall alkalier, sulfater och MgO helt undvikas. De i patentet förutsatta höga järnhalterna är troligtvis ointressanta (Brosch och Ney).

Den i det här projektet justerade teknologin avser:

1) Finfördelning och eventuell torkning av råvaran.

Med råvara avses här, till skillnad från alla andra publikationer, den kaolinitrika och alkalifattiga lateritjorden (vit med rosa inslag), liggande under lateriten (röd, gulbrun, stenliknande formationer med järnrika mörka noder - obrukbar mark). Eventuell sammalning med kalk för en bra homogenisering kan tänkas, men andra reaktioner som inte undersöktes närmare, kan då äga rum.

2) Homogenisering med kalk och minsta möjliga vattenmängd.

Proportionerna måste anpassas till de lokala förhållandena. Den troligtvis effektivaste kalktillsatsen kommer ligga kring 10%, eftersom kaolinithalten i lateritjordar ligger på ca 40%. Tillsats av lämpliga fibrer kan vara mycket effektiv ur beständighetssynpunkt. Korrektion av korngraderingen genom sandtillsats skall eventuellt göras om

sprickbildningen visar sig vara besvärande.

3) Komprimering i press på ungefär samma sätt som vid kalksandstentillverkning eller vid formning av tegel vid torr metod.

4) Anghärdning i kammare eller autoklav.

Härdningstiden beror på råvaran, kalktillsatsen, härdningstemperaturen samt på de önskade egenskaperna.

Egenskaperna hos produkten kan avpassas mellan uttorkad lera och syntetiserad sten beroende på klimat-, kultur- och ekonomiska omständigheter, eftersom materialet vid produktionen tycks vara ovanligt manipulerbart.

1 INLEDNING

Världens äldsta byggnadsmaterial - lera - används i den industrialiserade världen idag mest som råvara till bränt tegel eller cement. Framställningen av både tegel och cement kräver mycket energi och därmed stora kostnader.

Publicerade resultat, bl a T. Ringsholt, T. Hansen, 1978, visar att om man komprimerar kalkblandad lera väl vid låg vattenhalt samt värmehärdar leran i ånga nära kokpunkten kan man uppnå egenskaper jämförbara med låghållfast betong eller standardtegel (tryckhållfasthet upp till 30 MPa). Ovannämnda publikation avser aluminiumrika lateritjordar vanligt förekommande i varmt klimat. Ställningstagande till variationer i råvaran och produktens långtidsegenskaper saknas.

Kalk som aktivator ger vid byggande i varma länder vissa klara fördelar. Kalk är lättillgänglig, lättproducerad och lätthanterbar. Beträffande beständigheten i varmt klimat kan noteras att föregångaren till vår cement - bindemedlet romarna använde - egentligen var en sorts hydraulisk kalk med puzzolaner, t ex bränd lera, och gav byggnader som blev dokumenterat beständiga i varmt klimat.

En del reaktioner mellan kalk och en del leror är fysikaliska, d v s sker genom s k jonbyte. Jonbytet är troligtvis reversibelt vilket gör att beständigheten är diskutabel. I andra fall sker oftast långsamma kemiska s k puzzolanreaktioner mellan lermineral och kalk. De kemiska puzzolanreaktionerna är föga kända och förtjänar större uppmärksamhet eftersom de kan antas vara mer stabila, irreversibla.

Det saknas mer systematiska kunskaper om lermineralers förmåga att kemiskt reagera med kalk. Med puzzolanegenskaper menas normalt förmåga att bilda främst kalcium-silikat-hydrater (C-S-H) vid normaltemperatur. Denna förmåga är ringa hos i alla fall kaolinithaltiga leror. Flera litteraturuppgifter talar dock om att det vid förhöjd temperatur främst är kalcium-aluminat-hydrater (C-A-H) som bildas. Paralleller med aluminatcement kan dras. Det finns en del negativa erfarenheter och oklarheter kring beständigheten hos aluminatcement. Därför är aluminatcement inte godkänt för byggnadstekniska ändamål i Sverige och i många andra industriländer. Det är alltså oklart om långtidsegenskaperna (beständigheten) hos aluminatbundna kalkstabiliserade lerblock är så bra att de kan användas för byggande av hus.

Det saknas lämpliga undersökningsmetoder eftersom problemområdet ligger mellan tegel- och betongområdet samt omfattar lika mycket silikat- och cementkemi som byggnadsmaterialteknologi och produktionsteknik. Reaktionsproduktens egenskaper hänger samman med produktionstekniken, vilket tydligen redan de gamla romarna visste, och var därför noga med bearbetningen.

1.1 Syfte

Det primära syftet med det här redovisade projektet var att med enkla medel kontrollera - dels experimentellt, dels genom litteraturstudier - både arten och stabiliteten hos produkterna av reaktionen mellan den vanligaste lermineralen, kaolinit, och kalk. Beständighet mot vatten och mot koldioxid (i verkligheten från luften) antogs vara av primär betydelse.

Den experimentella delen av det föreliggande projektet har syftat till att:

- * bekräfta antagandet om kemisk bindning mellan lermineralien kaolinit och kalk,

- * utarbeta förslag till receptur (proportionering) genom att undersöka den kemiska reaktionens effekter med hjälp av röntgen m m, dvs bestämma hydratationsprodukten mineralogi (kvalitativt), samt försöka ta reda på hur stor del av kaoliniten som deltar i reaktionen (kvantitativt),

- * utveckla lämplig undersökningsteknik för att kunna kontrollera vissa kvalitativa parametrar såsom komprimeringsgrad, kalkhalt m m kontra provkroppens (produkten) egenskaper,

- * undersöka hydratationsprodukten långtidsegenskaper

- a) inverkan av karbonatisering

- b) inverkan av upprepade uttorkning och nedfuktning

- c) inverkan av alkalier.

Avsikten var att skapa kunskapsunderlag för utveckling av en alternativ produktionsteknik som avser tillverkning av billigt och beständigt byggnadsmaterial av lokala råvaror i varmt klimat (Tredje världen).

Därför undersöktes möjligheterna till utnyttjande av reaktionerna vid måttligt förhöjd temperatur för att solvärmen skulle kunna tillvaratas. Avsikten var dessutom att undvika konkurrens med jordbruksintressen - inte använda bördig jord - samt med existerande lösningar t ex cement och betong.

De erhållna resultaten avser att bilda ett kunskaps- resp. idéunderlag för utveckling av en svensk lerblocktillverkningsteknologi avsedd för export till Tredje världen, där existerande alternativ är mindre lämpliga p g a kostnad, klimatförhållanden, brist på ballastmaterial, cement, energi och tekniska resurser inklusive kunnande.

2 KÄLLOR OCH AVGRÄNSNINGAR

Idémässigt bygger här redovisade projekt på

- * ett dansk arbete utfört av Hansen och Ringsholt
- * uppföljning av arbeten som var källor till Hansen och Ringsholt (t ex Krönert och Wetzel)
- * ett arbete av Brosch och Ney som bygger på de danska resultaten
- * en grupp svenska arbeten här kallade för COBO (cold bonding)
- * en jämförelse av kunskaper och framsteg från andra angränsande områden så som cementkemi, (särskilt då Al-cement), kalkstabilisering av lerjordar (t ex kalkpelarmetoden) m m särskilt med hänsyn till beständighetsaspekten.

2.1 Den principiella betydelsen av Ringsholt och Hansens arbeten

Litteraturkällan som ursprungligen inspirerade här rapporterade projekt var en FN-publikation (Ringsholt, 1976) enligt vilken lera (laterit) kunde bindas med kalk. Lerblock motsvarande den västerländska standarden skulle kunna erhållas. En del påstående avvek från standardkunskapen, först och främst det påstående att kalciumaluminathydrater kunde ge höga hållfastheter och att kaolinit utan kalcinering, dvs utan förbränning vid ca 500 gr C, var tillräckligt aktiv med kalk. Den reagerande komponenten ansågs vara kaolinit, den bildade strukturen mikrokristallin och den identifierade hydrationsprodukten av granattyp - då substitutioner mellan Fe₂O₃ och Al₂O₃ anses vara möjliga.

Den tilltänkta produktionsteknologin omfattade:

1. finfördelning, ev torkning och malning av leran
2. homogenisering med kalk och vatten
3. formning och pressning
4. påföljande ånghårdning vid temperaturer under kokpunkten (förslaget var 1 dygn vid 90 gr C)

2.2 Kritiska röster om beständighet. Brosch och Ney

Resultatet av en litteratursökning i olika databaser visar att de enda som tycks ha reagerat på den danska idén var tyskarna Brosch och Ney 1980. De refererar till det danska arbetet, och analyserar varför succén dvs idéns praktiska användning uteblev. (Följande är en egen översättning).

* Man tog inte hänsyn till att lateritens mineralogiska sammansättning kan variera kraftigt redan mellan olika lokaler och desto mer mellan olika länder.

* Försöken var utförda med tillfälligt anskaffad laterit och otillåteligt generaliserade.

* Man uppmärksammade inte de väsentliga, enskilda, i lateriten befintliga mineralogiska komponenternas kornform och sammanbindning.

* De verkligt optimala villkoren gällande ångtryck, temperatur, hårdningstid och kalktillsats var inte tillräckligt kända.

I viss mån reproducerade Brosch och Ney de danska experimenten och konstaterade att hydrogranater samt tobermorit bildades. Tveksamheter uttalades dock angående alkalier i råvaran. Hänvisning till paralleller

med aluminatcement gjordes med slutsatsen: om man gör en noggrann råvarukontroll och undviker råvaror med nämnvärd alkalihalt och sulfater, kan man på samma sätt som man gör kalksandsten även tillverka lerblock av samma kvalité - och beständighet.

I småprov undersöktes råvara som göthit (FeOOH), bömit (AlOOH), gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) och kaolinit. Bedömning av mekaniska egenskaper och beständighetsbedömning gjordes på stenar tillverkade under kalksandstenindustrivillkor. Som råvara användes i det fallet bauxit med spec. yta 2,8 m^2/g (något finare än cement vanligtvis), som mineral mest gibbsit med en mindre del bömit och göthit. Kvartsmjöl tillsattes.

Man arbetade med en vattenhalt på upp till ca 30% och densiteten hos produkten låg kring 1200 kg/m^3 . Detta är, som de själva påpekar, inte typiskt för produkten.

2.3 COBOMETODEN

Birgitta Hässler disputerade 1985 vid KTH ett relativt omfattande arbete ang. agglomerering, främst järnmalm. Arbetet har många beröringspunkter med det här redovisade projektet. En sammanfattning av agglomereringsprinciperna publicerades i Hässler 1984, där hon konstaterar att en undersökning av vattenresistensen saknas. Hässler var opponent vid Ringsholt's disputation och var väl insatt i problematiken. Kontakt hölls under projektets gång och många goda råd har jag henne att tacka för.

Forskningen vid Inst. för mineralberedningen, KTH, visade att en liten del av partiklarna (vid autoklavering) löses ut från de flesta tredimensionella mineraler och att olika geler och hydrotermala mineraler bildas, vilka fälls ut på partiklarnas yta när man sänker ångtrycket. Dessa utfällningar agerar bindande substans. Utfällningarna är oftast tvådimensionella eftersom den formen har lägre formningsenergi än tredimensionella kristaller.

Enligt Forsberg 1973, får de gelsubstanser eller mineraler som bildas vid autoklavbehandling och som har skiktstruktur, t ex kalciumsilikathydrater, lermineral och bömit en stor krökningsradie. Därför kommer de ej att lösas upp enligt Ostwald-Thomson-Freundlichs ekvation, vilket skulle vara fallet vid bildning av tredimensionella mineral.

$$\ln \frac{(S_r)}{(S)} = \frac{2EV}{RT_r}$$

where

S = solubility of a large particle

S_r = solubility of a particle of radius r , r expressed in Ångströms

E = surface energy in ergs/cm^2

V = molar volume in cm^3

R = gas constant, 8.31×10^7 $\text{ergs}/\text{mole}/^\circ\text{C}$

T = absolute temperature

Enligt ekvationen stora, homogen, täta partiklar är svårlösliga, medan små partiklar resp mindre täta löses lättare vid exponentiellt samband. Oändliga skikt kan betraktas så som om de vore ytskikt hos stora (stor krökningsradie) partiklar och är därmed svårlösliga. Kanten hos kvasioändliga skikt har dock mycket liten krökningsradie och därmed mycket lättlöslig.

Normalt används $\text{Ca}(\text{OH})_2$ som aktivator eftersom den ger högt pH, hög

specifik yta och eftersom den inicierar mineralbildandet genom hög specifik ytenergi samt många dislokationer i gittret. Dislokationerna i kalkgittret uppstod vid kalkstenens kalcination (CO_2 lämnade gittret) och vid kalksläckningen då volymen ökade drastiskt.

Under hydrotermala villkor menas vid COBO främst autoklavering dvs temperaturer över 100 gr C. Nackdelen med temperaturer under kokpunkten anges vara långa härdningstider och förhållandevis låg draghållfasthet.

Enligt Hässler 1984 kan de viktigaste grunderna för agglomeration summeras enligt följande:

1. Råvaran, de konkreta småkorniga mineralerna som skall agglomereras, måste bestå av partiklar som har god egen hållfasthet i den slutliga produkten.
2. Under själva agglomerationen måste den totala massan av partiklar och tillsatsmedel ha stor specifik yta.
3. Efter komprimeringen måste massan ha låg porositet.
4. De specifika bindande krafterna på partikelytan måste höjas med hjälp av att material som används har hög ytenergi, god vätningsförmåga och en viss kemisk reaktivitet.

2.4 Stabilisering av lera med kalk

Vid lerstabilisering - t ex vid kalkpelarmetoden - utnyttjar man oftast s k jonbyte. Ett av problemen vid lerstabilisering är homogeniseringen. Vid kalkpelarmetoden tillsätter man kalken genom en ihålig axel. På axeln sitter snäckvingar och homogeniseringen görs med hjälp av snäckans skruvande rörelse, ungefär som i en köttkvarn fast i vertikalled. Homogeniseringens effektivitet regleras genom hastigheten i vertikalled, dvs genom antal homogeniseringsvarv varje skikt får. En annan metod är att vid ytstabilisering helt enkelt ploga ner kalken i ytskiktet resp ta upp leran, homogenisera i en blandare och komprimera blandningen som ytskikt med en vält.

Vid jonbyte gäller att ju mindre lerpartiklarna är desto mer dominerar ytans egenskaper. Partiklarna är totalt sett oftast negativt laddade och kan anses vara en sorts makroanjon, s k micell. Laddningarna på en micells yta kompenseras av joner eller i brist på sådana genom att vatten adsorberas på ytan. I mer komplicerade sammanhang, då salter ingår, bildas s k dubbelskikt vilket betyder att partiklarna egentligen pressas isär.

Generellt kan sägas att genom att tillsätta en elektrolyt till lera och byta en del katjoner (till jämvikt) kan man ändra laddningsförhållandena och åstadkomma en sorts tillstyvnande, koagulation. Om man tillsätter ytterligare vatten eller rubbar jämvikten på annat sätt, t ex ändrar salt, pH eller koncentration, ändras bindningarna eller upphör helt.

Experimentellt kan man kontrollera processen genom att blanda lera med tydliga jonbytaregenskaper, t ex natriumrik bentonit, med lite kalk. Blandningen styvnar till en hård klump inom några sekunder. Om man tillsätter mera vatten blir klumpen extra kletig.

Lerors katjonbytaregenskaper utnyttjas ibland för att höja lervällingens mobilitet vid cementtillverkning (vid den våta processen). Vid tegel och porslinitillverkningen höjer man lerans smidighet genom att tillsätta små mängder salter, åttika m m. Vid kalkstabiliseringen handlar det alltså om motsatt process, man vill sänka lerans mobilitet.

Strukturen verkar vara fast tack vare "inre vattenbrist". En jonbyte åstadkommen kalkpelare fungerar dock som vertikaldränering dvs drar till sig vatten. Det måste vara en tidsfråga tills pelare mjuknar, om inte stabila produkter bildas. Bildandet av dubbelskikt garanterar kanske att detta sker långsamt. Till varje fastbunden katjon måste det finnas anjoner i porvattenlösningen som i princip är låsta av laddningarna. På det sättet kan man betrakta strukturen som en sorts styv gel - ungefär som en del resonerar i samband med cementkemi. Att urlakningen spelar en viss roll och jämnvikten måste inställas framgår av observationer att det några cm från pelarkanten bildas en mjukare zon. Den mjuka zonen tyder på peptisering orsakad av "motsatsen till det som gav koagulering". Det peptiserade skiktet agerar troligtvis hinder för urlakningen.

Tidigare trodde man att jonbytaregensakerna var grunden till alla puzzolanreaktioner (Lea, 1970). Jonbyte i sig ger dock inte vattenresistenta bindningar. Närmandet av partiklar ger ev något som kan kallas för "åldring av geler" - dehydrering - som bara är en av förutsättningarna för vidare process, dvs bildandet av hydratkristaller resp geler (täta strukturer).

2.4.1 Puzzolanreaktioner vid stabilisering av lerjord med kalk

De flesta geotekniker verkar inte bry sig om att specificera de kemiska reaktionerna trots att puzzolanreaktioner nämns. Mineralogisk sammansättning hos lerans olika fraktioner och t ex det faktum att reaktionsytan spelar så stor roll att endast de finaste lerfraktionerna egentligen kan reagera diskuteras alltför sällan. En anledning till varför man inte undersöker de här fortsatta reaktionerna närmare är att lerjord vanligtvis har mycket varierande sammansättning och någon proportionering för de enskilda lagren o d knappast är tänkbar. En annan anledning är, gissningsvis, att produkterna är svåridentifierbara. Reaktionstiderna vid de aktuella temperaturerna (oftast 10 gr C) är mycket långa.

Mängden reaktionsprodukter är dock tydligen tillräcklig för att genom att belägga lerkornens yta öka den inre friktionen (kohesionen) hos lerjorden. Många publicerade laborativa underökningar kan kritiseras för att de observerade hållfasthetsökningarna främst orsakas genom uttorkning. Man bör kanske i förhand påpeka att både karbonatisering av kalk och de kemiska reaktioner som ev äger rum är exoterma och att stora tendenser till succesiv uttorkning är aktuella.

I viss geoteknisk litteratur konstaterar man att det i många leror vid tillsättning av både kalk och gips bildas ettringiter i markanta mängder. Prov förvarade vid normala temperaturer under vatten sväller. Tillsats av Al_2O_3 ger förhöjd effekt.

Reaktionsförmågan i blandningar av kaolinit, kalk och gips har kontrollerats genom egna försök. Kaolinit komprimerad med kalk och gips sväller och mjuknar i mättad ånga vid 20 gr C. Detta tyder på att aluminater i många leror villigt deltar med sulfater i en kemisk reaktion.

I annan geoteknisk litteratur nämns bildandet av C_4AH_{13} (även det ett aluminat) vilket har bekräftats även i det här redovisade projektet vid reaktion av kaolin med kalk vid normaltemperatur. Att höjd reaktionstemperatur har gynsam effekt på förändring av lerans mobilitet bekräftas bl a i Arabi och Wild 1986, Holm 1985.

Långtidsegenskaperna hos kalkstabiliserad lera vet man egentligen ganska lite om och verkar vara orolig för. Ettringiter t ex är stabila endast under vissa omständigheter, bl a vid högt pH som kalken skall upprätthålla. Metoden fungerar tydligen vid praktisk användning. Mobiliteten hos många leror sänks. Metoden har använts i 10 år i Norden som kalkpelarmetod (Holm, 1985).

2.5 Avgränsningar

För att undvika missförstånd är det nödvändigt att klargöra en del begrepp. I texten beskrivs hydrotermal agglomerering av lera. Agglomerering betyder hopkittning av små partiklar och används mycket av geologer. Med hydrotermala villkor menas vanligtvis autoklaving. Det tilltänkta härdningsförfarandet är en sorts hydrotermal härdning vid temperaturer under kokpunkten som dock kallas för värmehärdning resp ånghärdning (AH).

Det underlag för produktionsprocessen (tillverkningsteknologin), som utvecklades inom ramen av det här redovisade projektet benämns TD-härdning. Detta från "Terra Dura", som betyder hård lera. I samband med tillverkning av lerblock menas då att leran blir hård och vattenresistent.

Kemin här är av större betydelse än vad man avser vid annan tillverkning av byggnadsmaterial eftersom speciella kemiska reaktioner skall äga rum (inte hydratation). Reaktioner i vatten som transportmedium ger dock från naturen och cementkemin kända mineral. Man kan jämföra processen med att hårdkoka ägg eller när hårdplaster binds ihop under uppvärmning. Struktur- och reaktionsbegreppen som kommer att användas ligger närmare hårdplasterna än cementkemin.

TD-härdning är ett förhållandevis billigt alternativ till tegelproduktion under förutsättning att:

- * alkalifattig, kaolinitrik, kohesiv lera väljs som råvara
- * härdningen görs vid låg vattenhalt i den välkomprimerade massan
- * härdningen görs och avslutas vid temperaturer över 40 gr C
- * ett kontrollsystem under produktionsprocessen noggrant följs

Samspelet mellan råvara, mängd och art av tillsatser främst kalk, och härdningsbetingelser kräver kontroll och är utmärkande för TD-härdningen.

2.5.1 Skillnaden mellan den danska, den tyska, och TD-härdningen

Den principiella skillnaden ligger i uppnådd struktur. Tyskarna underskattade tydligen vikten av den mikrokristallina strukturen och vikten av att endast spår av SiO₂ deltar i granatbildandet. De tillsatte finmald sand med avsikt att höja SiO₂-andelen i granatstrukturen..

Tack vare råvaran (bauxit) och de valda villkoren för reaktionen hittade tyskarna i publicerade SEM-bilder synliga kristaller av storleksordning någon mikron. Inga kristaller verkar finnas på bilden då de använde kaolinit som råvara. Danskarna publicerade inte några bilder. Vid egna försök då den danska uppläggningsen efterliknades syns inga kristaller i SEM-bilderna. I samband med diagnosticeringen kommer denna fråga att behandlas mer detaljerat.

I fem avseenden skiljer sig Brosch och Ney's arbete och det danskinspirerade TD-härdningen:

1) Råvara. Tyskarna undersökte lateritens enskilda mineralogiska komponenter. Fullskaletillverkningen och strukturbedömningen genom hållfasthetsprovning gjordes på bauxit, rik på gibbsit - $\text{Al}(\text{OH})_3$. Silikat tillsattes i form av finmald kvarts. Danskarna undersökte olika lateritprov och identifierade kaolinit som den verksamma mineralen. Lateritjordar anges ha hög halt av kaolinit. I det här rapporterade arbetet undersöktes råvaran kaolin. Trots att kaolin som råvara för blocktillverkning är för dyr görs generaliseringar med utgångspunkt från antagandet att kaolinitrik råvara väljs.

2) Vattentillsats. Tyskarna arbetade med ett relativt grovt material och relativt mycket vatten (upp till 30%), vilket de själva påpekar. Någon optimering gjordes aldrig. Densiteterna blev för låga. Vid småförsök föll en del prov sönder vid blott beröringen. I det här redovisade projektet eftersträvades - i likhet med strävanden hos Häslar och CoBometoden - den för komprimeringen optimala vattentillsatsen.

3) Härdningsbetingelser. Tyskarna härdade i autoklav, vid temperaturer mellan 130 och 210 gr C. I det här arbetet ånghärdades i likhet med det danska arbetet provkropparna vid en temperatur på mellan 45 och 105 gr C, huvudserien vid 90 gr C.

4) Strukturen. På de ovannämnda betingelserna erhåller man olika strukturer. Trots den stora respekten för det tyska arbetet hade nog danskarna rätt. Det bildas en speciell struktur om man härdar vid lägre temperatur samt använder kaolinitrik jord som råvara. Råvaruaspekten förtjänar en återkommande behandling som redovisas i kap. 5. Danskarna hade dock fel angående silikaterna - silikat deltar i reaktionen och tobermorit bildas (sekundärt).

5) Alkalier. Danskarna försummade alkaliernas roll. Tyskarna pekade endast ut faran och gjorde ett litet försök att bekräfta resonemanget. I det här arbetet undersöktes alkaliernas roll och oväntade resultat erhöles. Redan vid temperaturer under kokpunkten bildas, om man åstadkommer lämpliga villkor, zeolit - ett beständigt mineral. Om man "klantar till det" spricker proven, vilket även tyskarna konstaterade.

2.5.2 Skillnader mot COBO

De för COBO viktiga principerna som skiljer sig från detta arbetes förutsättningar är:

- * det är väsentligt att åstadkomma stor täthet genom god packning. Detta görs genom att man noga avpassar kornfördelningen
- * man arbetar med nymalt material för att höja materialets kemiska reaktivitet
- * små vatten och kalkmängder
- * andra härdningsbetingelser, dvs korta härdningstider och högre temperaturer

I detta arbete undersöktes

1) råmaterial som redan är skiktmineral, kornstorlek ca 1 mikron. Råvaran är i stort sett en fraktion av mycket små "plattor", var och en bestående av ca 150 dubbelskikt. Vartannat är ett silikatskikt, vartannat ett aluminatskikt. Lerkornen har olika kemiska egenskaper i olika delar och lermineralerna är inte tredimensionella i mineralogisk mening,

2) råmaterial som har bildats under vittring i naturen. Man bör anta att ytorna varit passiverade vid vittringen. Enl. Krönert och Wetzel, 1973, kan man - om man homogeniserar lera med kalk i en kvarn - förkorta reaktionstiden avsevärt. Man kan genom malning spara härdningstid om så är mest ekonomiskt,

3) lägre reaktionstemperaturer och längre reaktionstider främst med hänsyn till de ekonomiska aspekterna och ev fördelarna med möjligheter att utnyttja solvärmens i Tredje världen,

4) avsevärda (nära stökiometriska) mängder av tillsatt kalk, vilket tyder på att mycket mer av kornen reagerar än vad som avses i COBO. TD-härdning ligger troligtvis mellan COBO och cementhydratation,

5) sammansatt mineral i skikt då Al-skikten spelar den primärt aktiva rollen och silikat-skikten "samspekar". Detta är tydligen utmärkande för lermineral i kemisk mening.

2.5.3 Skilnader mot lerstabilisering med kalk m m : Beständighet är viktigare än hög hållfasthet

Det minsta krav man måste ha på det nya materialet är att det skall bli fuktresistent så att man överhuvudtaget kan motivera de högre konstanderna för förbättringen mot salttorkad lera. Det är diskutabelt om de avsevärda höjningen av hållfastheten kan utnyttjas, eftersom tjocka konstruktioner har stor värmetröghet. Denna är viktig i det varma klimatet. Det är beständigheten som är av primär vikt, även om man från hållfasthetsprovningar ibland kan dra slutsatser om materialets täthet - och därmed eventuellt om dess beständighet.

Läsaren får observera att det inte går att dra enkla paralleller mellan kalkstabilisering av lera under jorden och ovanför marken, t ex i husväggar. Leror med jonbytaregenskaper är suspekta som råvara till TD-härdning i lerblock. Jonbyte sker vid agglomerering av lera i det inledande skedet, då man skall uppnå den bästa möjliga packningen d v s närma partiklarna till varandra så mycket som möjligt. På lång sikt - med stor tidsförskjutning - kan effekterna av karbonatiseringen som oundvikligen kommer att äga rum vara förödande ifall alkalihaltiga leror (som då har jonbytaregenskaper) stabiliseras vid normaltemperaturer med kalk. Frågan behandlas mera ingående vidare.

I ett arbete från BRE, Caod 1979, undersöktes leror med hög halt av aluminater. Engelsmännen känner mycket väl till de dåliga långtidserfarenheterna med aluminatcement i fuktig värme.

Coad undersökte två leror från Ghana. Lerorna var finkorniga (kohesiv jord), 50% under 0,06mm. Den kemiska sammansättningen var 23 resp.10% Al₂O₃, 60 resp 80% SiO₂, med ca 0,2% alkalier (vilket är lågt och därför troligtvis försumbart). Lera i pulverform blandades med 3 - 10% kalk. Så mycket vatten tillsattes att blandningen blev plastisk. Komprimering gjordes med press upp till 43 MPa, upprepad och varierad för olika serier. Härdning i fuktig luft (tillsluten låda) 28-dygn vid 27 gr C (vilket troligtvis är för låg temperatur). Tryckhållfastheten provades i vattenmättat tillstånd. Vid 3% kalk föll proven sönder i vatten.

Hos aluminatrikare lera uppnåddes optimala hållfastheter på 6-8 MPa vid 6% kalk. Eftersom minimumhållfastheter på 2,8 MPa rekommenderas i sammanhanget ansåg Coad att den aluminiumrikare lera skulle lämpa sig för blocktillverkning även om komprimeringsgraden skulle vara mycket

lägre. Block av storlek 240*140*90 mm pressades i s k Cinva-ram, presstryck 4MPa. Blocken härdades så att uttorkningen skulle hindras.

Beständighetsprovning: Efter härdningen byggdes en mur, sammanfogad med kalkbruk. Blocken med mera än 4% kalktillsats blev oförändrade efter 1-års exponering, blocken med mindre kalk blev tydligt erroderade.

Om det vore så enkelt och fördelaktigt som Coad förutsätter, varför har ingen hittills kommit på och utnyttjat möjligheten att få lera vattenresistent genom kalktillsats?

Torkad lera har kombinerats med kalkbeströkning men uppgifter om att lera fick blandas med kalk saknas. Detta tyder på att kombinationen lera-kalk i längden blir beständig endast om man behärskar avgränsningarna så som Brosch och Ney förutsätter. Gränserna måste vara antingen ovanligt smala eller svårkontrollerade. Det är sannolikt endast speciella leror under speciella produktionsvillkor som fungerar i längden.

Samma problem hade man en gång i tiden med att i Europa hitta lämpliga leror och avgränsningar för tillverkningen av porslin, på engelska "China". På kinesiska blir det "kao-lin-tu", vilket betyder "lera från högre kulle". Spekulativt, anpassat till detta arbete tolkas, "lera från högre kulle" etymologiskt som "genom vattenavrinning och dränering väl urlakad, alkalifri lera". Finporslinlerans sammansättning blev fram till 1800-talet en väl bevarad hemlighet, eftersom man inte behärskade avgränsningarna.

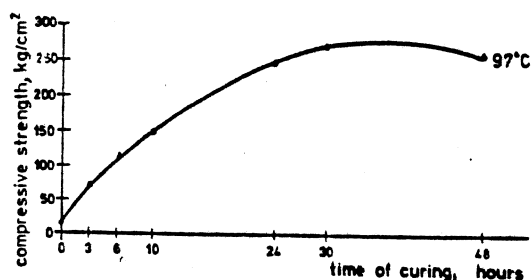


Fig. 1. Compressive strength of compacted lime-laterite specimens steam-cured at 97°C as a function of curing time.

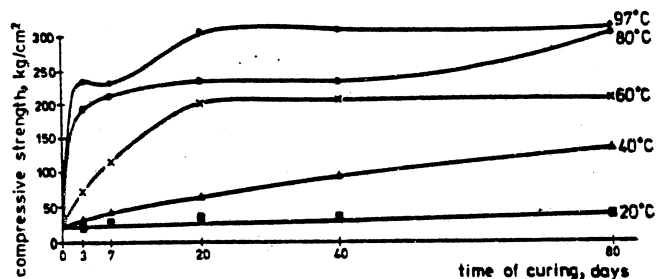


Fig. 2. Compressive strength of compacted lime-laterite specimens cured at various temperatures as a function of curing time.

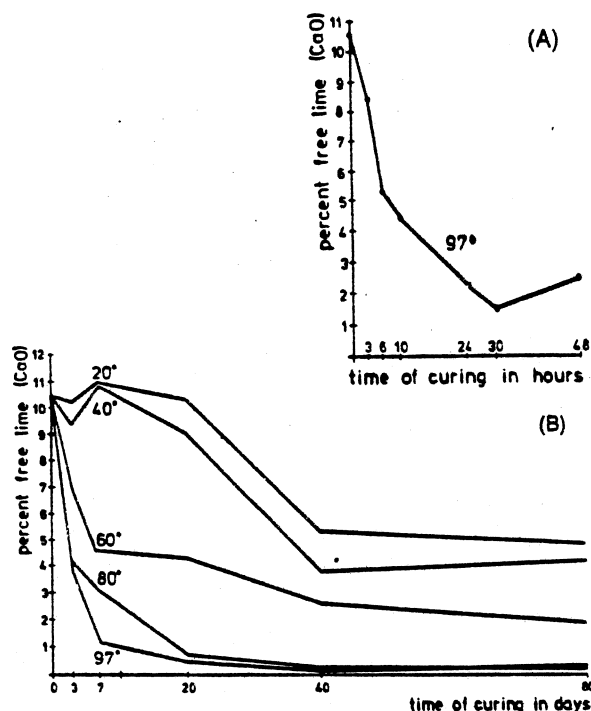


Fig. 3. Consumption of lime in compacted lime-laterite specimens as a function of curing time for intervals of (A) 0-48 h and (B) 0-80 days.

Samband mellan härdningstid, temperatur och hållfasthet (fig.1 och 2). Oförbrukad kalk som beroende av härdningstid och temperatur (fig 3). Mald laterit från Ghana, finhet 14 m²/g, 17 % kalk och 14 % tillsatt vatten. Ringsholt och Hansen, 1978.

Table I. Chemical Analysis of Laterite from Accra, Ghana

Oxide	Content (wt%)	Oxide	Content (wt%)
SiO ₂	37.6	MgO	0.1
Al ₂ O ₃	11.6	Ignition loss	9.0
Fe ₂ O ₃	42.6		
CaO	0.5	Total	101.4



Bild 10: Mikrobild eines Reaktionsproduktes der Mischung OS:
Hydrogarnat-Kristalle

*Micrograph of a reaction product of the mixture OS:
hydrogarnet crystals*



Bild 4: Mikrobild eines Reaktionsproduktes aus Kaolinit und
Kalkhydrat

Micrograph of a reaction product of kaolinite and hydrated lime



Bild 11: Mikrobild eines Reaktionsproduktes der Mischung 71 mit
zahlreichen plattigen Böhmit-Kristallen sowie kubischen und
hexagonalen Calciumaluminathydraten

*Micrograph of a reaction product of the mixture 71 with numerous
plate-like boehmite crystals and also cubic and hexagonal calcium
aluminate hydrates*

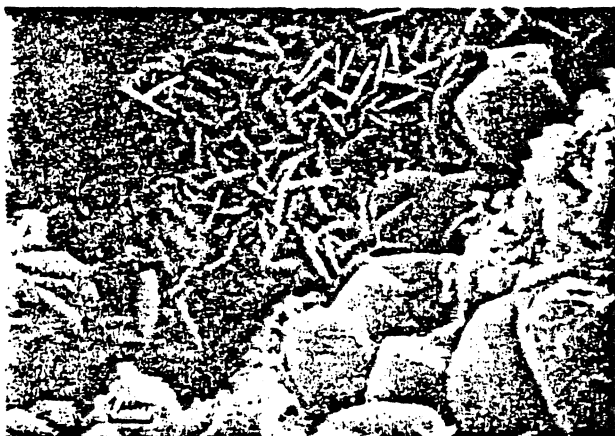


Bild 12: Mikrobild eines Reaktionsproduktes der Mischung 421
mit Hydrogarnat und kleinen Böhmit-Kristallen

*Micrograph of a reaction product of the mixture 421 with hydrogarnet and
small boehmite crystals*

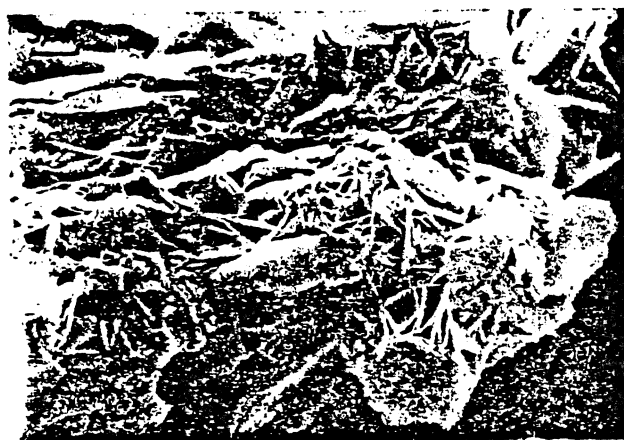


Bild 19: Mikrobild einer Riß-Oberfläche der Probe OS nach
Lagerung B

Micrograph of a crack surface of sample OS after storage B

Av Brosch och Ney, 1980, publicerade bilder på strukturen. Autoklivering vid ca 200 gr C. Lagring A-luft, B-destilerat vatten, C-koldioxid atmosfär. Bild 4: kaolinit och kalk. Bild 10: bauxit med kalk, ca 1:1. Hållfasthet tredubblad efter karobatiseringen. $C3A.CaCO3.11H2O$ identifierad. Bild 11: 12 % kalk och 78 % bauxit. Bild 12: ca 20 % kalk, 55 % bauxit och 25 % kvartsmjöl. Bild 19: Mikrostruktur kring spricka.

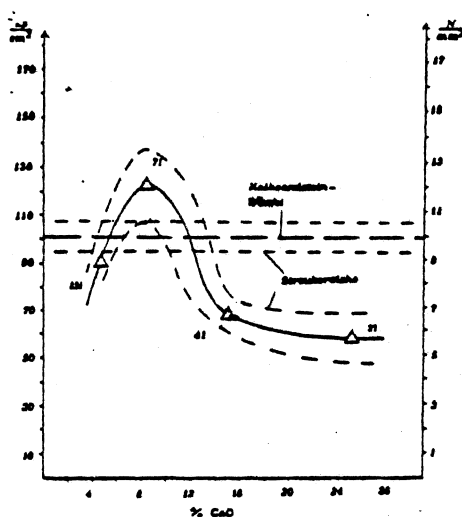


Bild 13: Druckfestigkeiten der gehärteten Steine nach Lagerung A in Abhängigkeit vom CaO-Gehalt der Mischung
Compressive strengths of the hardened blocks after storage A, as a function of the CaO content of the mix

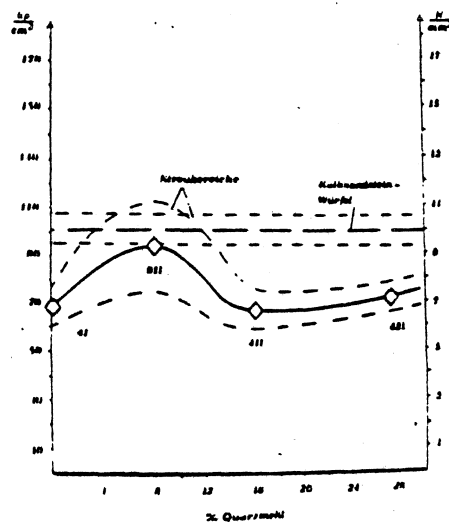


Bild 14: Druckfestigkeiten der gehärteten Steine nach Lagerung A in Abhängigkeit vom Gehalt an Quarzmehl in der Mischung
Compressive strengths of the hardened blocks after storage A, as a function of the content of quartz powder in the mix

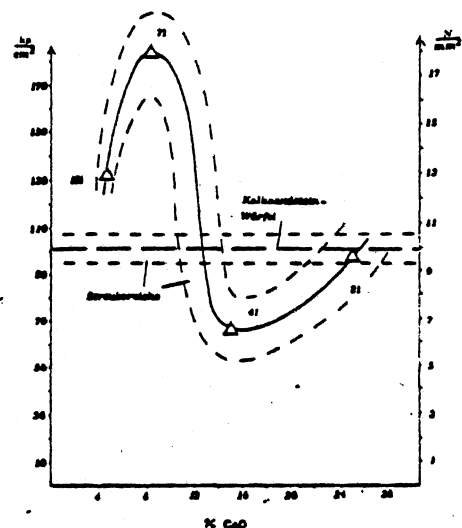


Bild 15: Druckfestigkeiten der gehärteten Steine nach Lagerung B in Abhängigkeit vom CaO-Gehalt der Mischung
Compressive strengths of the hardened blocks after storage B, as a function of the CaO content of the mix

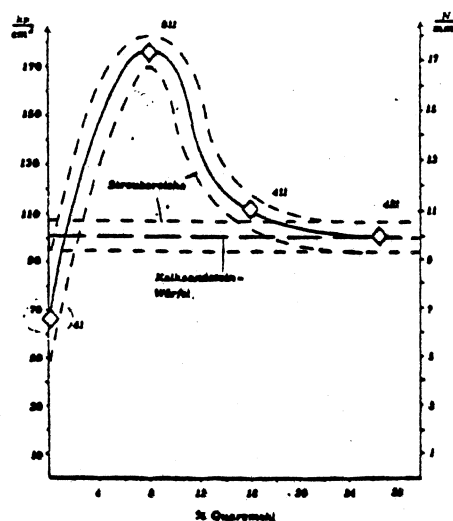


Bild 16: Druckfestigkeiten der gehärteten Steine nach Lagerung B in Abhängigkeit vom Gehalt an Quarzmehl in der Mischung
Compressive strengths of the hardened blocks after storage B, as a function of the content of quartz powder in the mix

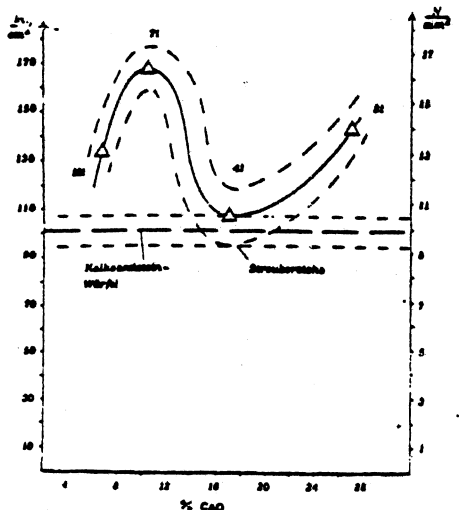


Bild 17: Druckfestigkeiten der gehärteten Steine nach Lagerung C in Abhängigkeit vom CaO-Gehalt der Mischung
Compressive strengths of the hardened blocks after storage C, as a function of the CaO content of the mix

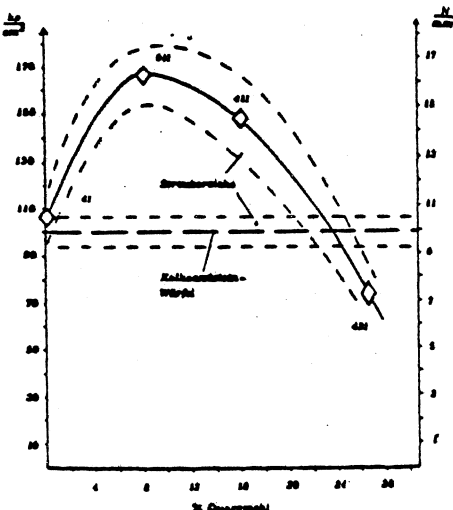


Bild 18: Druckfestigkeiten der gehärteten Steine nach Lagerung C in Abhängigkeit vom Gehalt der Mischung an Quarzmehl
Compressive strengths of the hardened blocks after storage C, as a function of the content of quartz powder in the mix

Av Brosch och Ney, 1980, publicerade samband mellan kalk-, kvartsmjölhalt och tryckhållfasthet efter lagring i luft (A), i destilerat vatten (B) och i CO₂-atmösfär (C). Bauxit, 8 - 30 % vatten, formning vid presstryck 20 MPa. Härdning vid ca 200 gr C. 1,25 h uppkörning, 5 h konstant tryck, snabb nedkylning. Bild 13, 15 och 17 utan kvartsmjöl. Bild 14, 16 och 18 med 20 % kalk.

3 LERA

Man bör skilja mellan lermineraler och mineraler i lerjord - vardagligt i "leran". "Lera" kan innehålla olika mineraler, inte enbart lermineraler. Med lera som råvara menas här lermineralpartiklar mindre än 0,002 mm. Enligt Bridges, 1978 är lermineralerna medlemmar i en mineralgrupp karakteriserad av skiktad kristallin struktur. Det finns tre huvudmedlemmar i denna grupp: kaolinit, montmorillonit och hydratiserade micas (t ex illit) som representerar var sin undergrupp även om mellanformer förekommer. Enligt Krönert och Wetzell, 1972, reagerar alla huvudmineraler i lergruppen på ett likartat sätt med kalk. Observeras bör att de av Krönert och Wetzell undersökta lermineralerna alla innehöll ett Al-skikt.

Lermineraler är vanligtvis uppbyggda av kvasioändliga skikt. Ett av skikten är vanligtvis ett Al-skikt, ett (kaolinit) resp. två är Si-skikt (montmorillonit resp. micasgruppen). Inte alla lermineraler innehåller Al-skikt. Beroende på inbördes konstellation mellan och inom skikten kan mineralerna vara elektroneutrala, så som kaolinit, eller laddade, och då kompenseras laddningarna med katjoner, vanligtvis alkalier. Skikten kan vara förskjutna mot varandra på olika sätt och hopbundna med hjälp av olika katjoner samt mer eller mindre hydratiserade. Lerjordens - "lerans" - egenskaper beror oftast på halten, arten och tillståndet hos ingående lermineraler samt andra närvarande mineraler.

I här redovisade projekt undersöktes sekundär transporterad engelsk kaolin med stort innehåll av renodlad, "äkt" kaolinit (triklin), som representant för kaolinitgruppen. Kaolinit valdes bl a för att den är alkalifri och som lermineral utgör huvudkomponent i lateritjordar. Försök av mindre omfattning gjordes även med andra lermineral i olika leror.

Geologiskt kan man definiera "lera" med utgångspunkt från den av Bygghörskningsrådet utgivna publikationen "Att arbeta i jord och berg utomlands" varifrån dessa citat är hämtade:

"Egenskaper som är väsentliga för bedömning av de geotekniska förhållandena utomlands, och som vi är ganska främmande för i Skandinavien, är graden av vittring, cementering och vattenkänslighet."

"Som ett första steg i en redovisning av jordlagerföljder utomlands är det nödvändigt att söka bilda sig en uppfattning om geologiskt ursprung för olika formationer och att identifiera respektive lager. Transporterad jord: jord som flyttats ur sitt läge av sådana naturkrafter som tyngdkraft, is, vatten eller vind. Cementerad jord: jord som kittats samman av kemiska processer och där kohesion inte i första hand beror på närvaro av fina partiklar. Residualjord: jord som formats genom vittring av berg in situ. Vittrat berg: bergmassa som är mer eller mindre stark vittrad så att den lätt kan smulas sönder med handverktyg."

Geotekniska fraktionsgränser i samma publikation är för:

- * lera upp till 0,002 mm ,
- * silt mellan 0,002 och 0,02 mm,
- * sand mellan 0,02 (0,06) och 2 mm

3.1 Lateritjordar

Man får skilja på 1) laterit, då man menar en sorts porös sten

(cementerad jord) 2) laterit i ordets breda bemärkelse, då man menar röda eller rödbruna jordar kring ekvatorn, rika på Al_2O_3 och järn, vilka kan vara transporterade långa sträckor och är en blandning av lerfraktion, sand och större partiklar och 3) lateritjord som innehåller mycket kaolinit och som oftast ligger under lateriten. Särskilt den transporterade lateriten kan ha mycket varierande sammansättning. Med lateritjord kan menas kohesiv residual (ej transporterad) jord vilken oftast ligger under lateriten - eller under de ovannämnda röda jordarna. Vad man nu än menar med laterit är den en produkt av stark vittring av moderberget vid högre temperaturer än i våra berg, samt bildas oftast vid hög, varierad vattenhalt i jordlagren (torr- och regnperioder) se figur 3.1.

Enligt Bridges, 1978, är laterit - korrekt benämnd - en massiv, porös eller aggregerad järnhaltig stenformation nästan alltid förekommande i upplyfta plåtar ursprungligen inom lågreliefområden med hög vattennivå. Hård skorpa och svarta järnnoduler bildas genom att aluminium- och järnoxider, (Fe_2O_3 , FeO och Al_2O_3) vid grundvattenpendling resp. urlakning från de övre skikten ansamlas i ett jordlager som hårdnar i luft genom oxidation av tvåvärt järn resp genom utfällning av sesquioxiderna (Al_2O_3 och Fe_2O_3).

Både den hårda skorpan och den låga halten av organiskt material gör laterit och lateritjordar obrukbara för jordbruksändamål. Det påstås att om jordar i tropiska skogar utsätts för stark sol, om skogen som skuggade huggs ner, omvandlas jordarna till öken genom det ovannämnda irreversibla hårdnandet.

Under lateritskorpan (ofta 1-3 m tjock) finns lateritjord (ofta 2-7m, men hundratalsmetertjocka skikt har hittats) som innehåller mer eller mindre ren kaolin och kvarts. Lateritjordar är - till skillnad från den röda eller mörkgula lateriten - vita med rosa inslag överst och med inslag av metamorferad moderberg neråt i skikten. Halt och art av lerpartiklar kan variera kraftigt både i lateriten (skorpan) och lateritjorden. Beroende på vittrings- och urlakningsgraden kan skikten vara fria från alkalierna och även från sesquioxiderna - vilka i så fall samlats i lateritskorpan. Låga alkalihalter kan man i princip förutsätta hos välvittrade, urlakade jordlager.

Den potentiella lateritskorpan är under vissa gynnsamma villkor humusfattig och sesquioxidrik, samt vattenmättad. Den kan skäras i block och om blocken torkar i solen, hårdnar de på samma sätt som när laterit bildas - sesquioxiderna fälls ut och kittar ihop partiklarna. Exempel på användning av torkade lateritblock i bevarade byggnader är Anqkor Wat-tempel i Kambodja.

3.2 Lera som råvara

Kvartssand för produktion av kalksandsten finns inte till förfogande överallt, inte ens i industriländerna i tempererat klimat, och särskilt inte i de tropiska länderna. I tropiska länder finns dock rikligt med laterit, en hittills knappast utnyttjad råvara enligt Brosch och Ney, 1980. Brosch och Ney åsyftar tydligen den breda betydelsen av benämningen laterit - då närmast jämförbar med bauxit. Utmärkande för bauxit är inte lermineraller utan hög halt av hydrargilit och andra aluminater. Den kan även vara transporterad och ha mycket varierande sammansättning.

Lateritens (typ bauxit) utbredning framgår av figur 3.2. Rödbruna och röda jordar förekommer även längre bort från ekvatorn i savanner och

torrskogar.

Laterit- i bred bemärkelse - eller vad man vardagligt menar med "lera" t ex inom tegelindustrin kan ha mycket varierande sammansättning och duger inte som råvara för TD (Terra Dura). Tegellera innehåller förutom lermineraler ofta även kvarts som silt eller sandfraktion. Tegellera kan dock innehålla även rester av sönderdelade ovittrade mineraler samt organiska material och salter vilka inte kan betraktas som inerta om man avser kemiska reaktioner med kalk. Benämningarna kan variera mellan lersilt, lerjord m m.

Vad som menas med råvara i här redovisade projektet är välvittrade, urlakade, mycket alkalifattiga lerbjörar, där lermineralen är kaolinit. Beträffande alkalihalten görs utan närmare utredning inga uttalanden, eftersom deras roll är omtvistad. Den specifika ytan dvs halten av lerfraktion förutsätts vara stor. Resterande mineraler och fraktioner avses agera ballast och bör vara kemiskt mer eller mindre inerta. Närvaro av Fe_2O_3 anses inte skadlig, men "ointressant", trots att patentet enl Hansen och Ringsholt, 1974, förutsätter hög Fe_2O_3 -halt. Beträffande Al_2O_3 -halten görs inte några teoretiska reservationer - den kan inte skada, men aluminater (utom i kaoliniten) är inte ett krav (vilket står att läsa mellan raderna hos Brosch och Ney). Det är Al-skiktet i kaoliniten som här anses vara den med kalk primärt reagerande komponenten. Al_2O_3 halter kring 20% visade sig tillräckliga. Lämplig korngradering är önskvärd för att kunna uppnå hög packningsgrad.

Följande hårda krav vilka uppfylls även enligt ovanstående, ställer Brosch och Ney 1980, på kemin hos bauxit/lateritjord som råvara till blocktillverkning under industriella villkor (egen översättning med kommentar: Brosch och Ney tillsatte mald kvarts till bauxiten med trolig avsikt att höja SiO_2 -andelen i granatstrukturen samt bygga upp ett stödjande skellet för aluminaterna. I här redovisade arbete resoneras i andra strukturtermer - fast kemikraven är likartade):

1. Endast sådan laterit och kalksten, för vilka så utförlig geologisk undersökning gjorts att det försäkrats att de horisontellt och vertikalt är homogena och att deras egenskaper under årens lopp är konstanta, kommer på fråga som råvaror för tillverkning av bränd kalk och block. Om så inte är fallet måste åtminstone garanteras att separation av lämplig och olämplig råvara är möjlig och problemfri, och att tagning utförs under kontroll. Annars lämpar sig inte råvaran för produktion av byggnadssten.

2. Även om homogena lertag med stor utbredning i horisontell och vertikal riktning hittats måste slutligen halten av alkalier (Na_2O och K_2O) kontrolleras mycket omsorgsfullt. Lateriten lämpar sig endast om summan av Na_2O och K_2O ligger under 0,1 %.

SiO_2 -fasen (sand) och kalkstenen får inte innehålla mera än 1% alkalier. Kalkstenen får inte innehålla mer än någon procent gips och möjligtvis högst små mängder MgO ; dolomitisk kalksten eller dolomit är olämpliga.

Till bränning av kalksten måste finnas alkali- och svavelfattigt bränsle till förfogande; trä och träkol får inte användas för ändamålet eftersom stora mängder alkalier införs genom deras aska.

Blandningsvatten får inte innehålla några nämnvärda mängder alkalier och sulfatjoner; årstidsbundna variationer av sammansättningen skall beaktas.

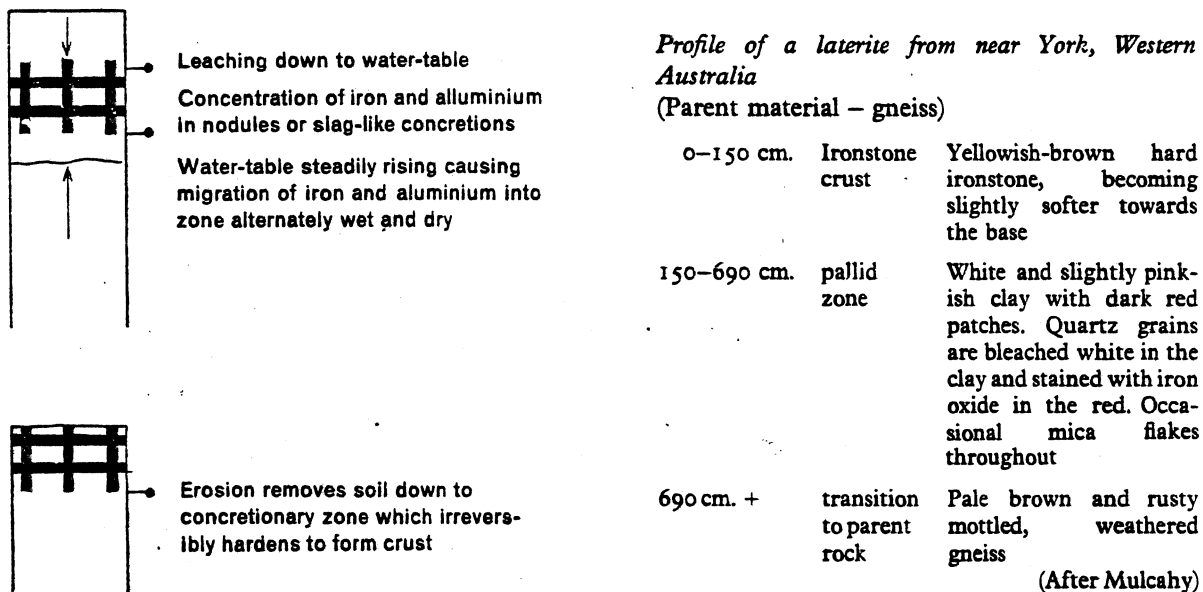
3. Endast om alla ovannämnda villkor uppfylls, lönar det sig att undersöka laterit och adekvat teknologi vidare....

4. Om lateriten har en lämplig mineralogisk och kemisk sammansättning och dessutom - ev efter sönderdelning - en ... lämplig kornfördelning skall ett större lateritprov (minst 50 - 100 kg) provas så att man vet om man efter att ha härdat blandningen under industriella produktionsvillkor för kalksandstentillverkning får tillräckliga hållfastheter och beständighet under de lokalt rådande klimatförhållandena.

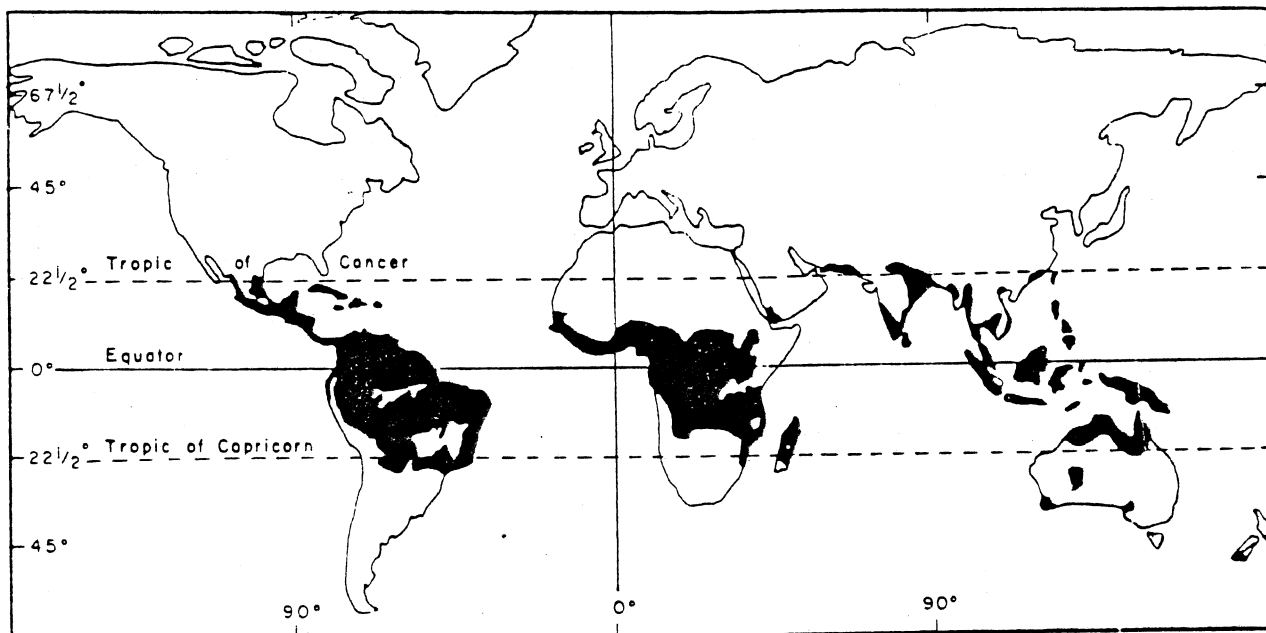
Kommentarer: Kraven enligt Brosch och Ney ligger på säkra sidan och är tankemässigt förankrade i vedertagna kunskaper om bindemedel. Alkalihalten och partiellt även SO_4 och MgO är av olika skäl reglerade i alla normer om bindemedel (kalk, cement). Det är diskutabelt om de här kraven inte är för hårda i samband med TD och om inte problemen går att lösa på annat sätt än genom hårda krav på råvaran. Att man dock måste undersöka en tillräcklig homogen och stor fyndighet för att kostnader för närmare undersökning och åtgärdsförslag skall vara befogade tas för givet.

Beträffande alkalier får man anmärka att kalium tycks vara "säkrare" än natrium (se vidare bl. a 6.4, Denk et al. 1979) och att natrium ger sodalitreaktion (avsnitt 7.4). Här redovisade resultat är gjorda på lera med ca 0,9% alkalier. Alkalier ger zeolitreaktioner och deras effekt tolkas i här redovisade arbetet endast så att i o m att zeolitreaktionen går genom gelfasen, kan den lätt störas - med sprickor som följd (avsnitt 7.4). Så länge man inte "teoretiskt" är rädd för karbonatisering behöver inte alkaliernas närvaro vara problematisk - i fall att det handlar om aluminosilikater (zeoliter) och inte om aluminater (så som i aluminat-cement, avsnitt 8.2).

Beträffande MgO hänvisas till japansk patent då man tillsätter avsiktiligt $Mg(OH)_2$ för att troligtvis minska granatstorleken (avsnitt 8.3.1, Kubota-Tekko, 1983).



Figur 3.1 : Bilandet av laterit (ur Bridges, 1978)



Figur 3.2 : Förekomst av laterit och lateritjordar, markerad med svarta ytor. (Från Att arbeta i jord och berg utomlands, 1983)

4 EXPERIMENTDEL

Projektet krävde en del kompilering med litteraturuppgifter och fick därför utredningskaraktär. Delar av litteraturuppgifter och idéer kontrollerades med egna experiment vars uppläggning fick karaktär av brett upplagda förförsök. Vissa experiment - huvudserierna - var långa och systematiska. Vissa experiment siktade främst till att hitta gränser och var inte lika systematiska.

Det primära syftet var att reproducera det av Ringholts och Hansen, 1978 beskrivna provkroppstillverkningsförfarandet och att på provkropparna av "renodlad lera" undersöka beständigheten. För att undvika problem med besvärande specifikationer av leran utfördes undersökningen på ren kaolinit. Denna kan betraktas som alkalifri i mineralogisk mening. Eventuellt närvarande alkalier antas vara adsorberade på partiklarnas yta.

Valet av väldefinierad lera - egentligen lermineral - medförde problem med komprimering och ökade provkropparnas benägenhet att spricka vid snabb uttorkning. Därför tillsattes sand till lera-kalkblandningar i huvudserierna. Endast kortare serier provades utan sandtillsats. Dessa redovisas separat. Sanden betraktas som kemiskt inaktiv och fungerar som ballast.

Eftersom korrelationen med tiden skulle undersökas, provades tryckhållastheten för varje tidpunkt på en enda provkropp som en grov bedömning av den tidsberoende strukturändringen. Många och stora tidsintervaller ger en tydlig bild av korrelationen.

Eftersom produktens egenskaper hänger samman med det tilltänkta produktionsförfarandet undersöktes förutom råvaran, även produktionsparametrar så som kalktillsats, vattentillsats, härdningstemperatur och härdningstid. Dessa finns inte undersökta i grundlitteraturkällan - Ringholt och Hansen.

Efter att en optimal provkropp bestämts och producerats lagrades provkropparna kontinuerligt i vatten eller i luft, för att kontrollera eventuell hållfasthetsändring med tiden vid normala betingelser.

Förstörelse av färdig produkt under speciella villkor - gränserna för kemisk beständighet så som urlakning, upprepade torkning och vattenlagring, karbonatisering i lösning, alkalihydrolys m m både vid normala och förhöjda temperaturer - undersöktes, med syftet att förstå reaktioner som kan äga rum vid extrema villkor. En viss jämförelse gjordes med portlandcementbruk (p-cement) utsatt för samma extrema behandling.

Resultat av speciella strukturundersökningar på samma råvaror fast utan sand och produkt av samma produktionsförfaranden som i huvudserierna - röntgendiffraktometri, elektronmikroskopiering, porositet, förändring av specifik yta, m m - redovisas mest i kapitel 5.

I det här kapitlet redovisas det för huvudserierna och strukturanalys gemensamma provningsförfarandet, samt resultat av tryckhållfasthetsförändringen med tiden i form av diagram med för varje aktuell fall relevanta kommentarer och metodbeskrivningar.

Andra parametrar, som viktändring under härdning eller vid torkning vid olika relativa fuktigheter, volymändring, densitet, pH-värden, sprickbildning m m - mättes visserligen i huvudserien, men redovisas

endast i den omfattning och på de ställen som anses vara relevanta .

4.1 Ingående råvaror

4.1.1 Kalk

Kemiteknisk kalk i pulverform (kalciumpydroxid (30 -100%) i tätslutna 1 kg förpackningar användes. Kalken kan innehålla både osläckt kalk (CaO) och kalцит (CaCO₃). Ingen kontroll av kalciumpydroxid i kalken gjordes. Försöksresultat utförda med kalk från olika leveranser tyder dock på en jämn kvalitet. Röntgendiffraktometri gav antydning om högst 10% kalцит.

4.1.2 Lera

Det på marknaden renaste förekommande kaolinet valdes. Leran var engelsk, sekundär (transporterad), fraktionerad industriellt genom spolning och sedimentation och levererad som torrt vitt pulver.

KEMISK ANALYS	%
SiO ₂	46,6
Al ₂ O ₃	38,3
Fe ₂ O ₃	0,49
TiO ₂	0,05
CaO	0,2
MgO	0,2
K ₂ O	0,68
Na ₂ O	0,07
Glödförlust	13,43
Vattenlösliga salter (enl BS 1795:1965)	0,11
pH av vatten slig vid 10% fast material	5,0
Fukthalt	1,0
Partikelform	Lameller
Specifik yta	14,0 m ² /g
Densitet	2600 kg/m ³

Triklin kaolinit har bekräftats genom röntgendiffraktion. Rationell analys ger att 100 g lera innehåller 97g kaolinit.

PARTIKELSTORLEKSFÖRDELNING	%
Över 10 mikron	0,2 (maximum)
Under 2 mikron	94,0 (minimum)
Under 1 mikron	80,0 (minimum)

4.1.3 Sand

I de fallen då sand tillsattes till leran, var det normalsand 1, siktad fraktion, ca 90% mellan 0,1 och 0,5 mm.

4.1.4 Vatten

Vattenledningsvatten användes, i vissa angivna situationer avjoniserat vatten.

4.1.5 Portland cement

Då portlandcement i vissa serier användes som jämförelsebindemedel användes Standardcement Slite, kromatreducerad.

4.2 Provkroppstillverkning

Råvaror, proportioner och tillverkningsförfarande hölls konstant för huvudserierna och följde uppläggningsen från Hansen och Ringsholt.

4.2.1 Homogenisering

De torra pulverkomponenterna blandades med sked och siktades genom 1 mm sikt. Klumpar pressades sönder. Sanden och vatten blandades ihop, pulver tillsattes och blandades per hand med sked för att ånyo siktas genom 1 mm sikt. Klumpar pressades sönder tills de passerat 1 mm sikten. Förfarandet gav en viss förlust av de finaste partiklarna som fastnade på kärlen och siktarna.

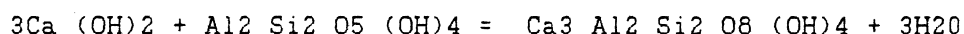
4.2.2 Formning

Den uppvägda blandningsmängden pressades i hydraulisk press i ett pressverktyg tillverkat efter Ringsholt 1976. Tekniken är gemensam med undersökningar hörande till CoBo-metoden. I princip består pressverktyget av ett tjockt stålrör och två lösa stålkolvar. Materialet vägdes upp, hölls i röret och pressades tvåsidigt med tryck 30 MPa. Presstryck 30 MPa har använts av Ringsholt och används även vid industriell tillverkning av kalksandsten.

Provkropparna var formade som cylindrar med 25 mm i diameter och längd kring 30 mm.

4.2.3 Proportionering

En fullständig reaktion av kaolinit med kalk, (om mineral grossularit bildas,) följer reaktionsformeln:



Ca(OH)₂ har molvikt 74, kaolinit 258

1 000 g lera, innehållande 970 g kaolinit ger $970/258=3,76$ mol. Denna mängden kaolinit kan då binda max 834 g kalk ($3,76 \cdot 3 \cdot 74=834$) om omvandlingen är fullständig. Ett likartat resonemang hade tydligen använts av Hansen och Ringsholt eftersom de tillsatte 17% kalk - proportionellt motsvarande den i deras fall lägre Al₂O₃-halten.

Förhållandet mellan kalk, lera, vatten och ev. sand:

En kalktillsats på mellan 10 och 75% av lerans vikt undersöktes. Standardblandning för beständighetsprovning innehöll 50% kalktillsats i förhållande till lerans torrsvikt (lagom mängd kalk). 25% kalktillsats undersöktes som "kalkunderskott". 75% kalktillsats undersöktes som "kalköverskott". Om inte härdningstiden anpassas till reaktionstemperaturen och lerans reaktivitet, kan vid samma kalktillsats både kalkunderskott och kalköverskott inträffa.

Vattenhalten hölls i princip på den optimala nivån dvs $v_{pt}=0,18$. Med v_{pt} (vattenpulvertalet) menas vattenhalt i relation till vikten av pulver. Densitetens beroende av den tillsatta vattenmängden åskådliggörs i diagram 4.1. Den maximala hållfasthetens beroende av vattentillsatsen (vid konstant, 50%-ig kalktillsats) redovisas i diagram 4.2.

Den lägsta möjliga vattenhalten eftersträvades. Andra än optimala

vattenhalter gav antingen provkroppar som lätt föll sönder (för lite vatten) eller som blev kladdiga och dåligt packade (för mycket vatten).

Enligt Midgley och Midgley, 1975, och en del egna försök, är för lite vatten inte gynnsamt. Dels försvåras transporten av kalk i strukturen (luftbubblorna utgör ett hinder), dels verkar aluminaternas reaktion med kalk stoppas vid vattenbrist. Vid 50 gr C konverterar Al-cement snabbast vid relativ fuktighet 65%. Vid r.f. 30% avstannar processen.

De flesta provkropparna innehöll normsand - $1/3$ av det fasta materialets vikt. Anledningarna till detta var:

- * blandningar med sand var mycket lättare att pressa än rena lera - kalkblandningar
- * provkropparna hade mindre benägenhet att spricka
- * hållfastheten och "sprödheten" minskade något och därmed även känsligheten mot excentricitet vid belastningen till brott m a o spridning av hållfasthetsvärdena minskade.

P-cementblandning

Serien med Portlandcement efterliknade så mycket som möjligt en standardiserad cementprovning fast under huvudseriens villkor. Den normerade blandningen skall innehålla en viktandel av tre sorters (även grövre) sand, en viktandel cement och 0,5 viktandel vatten. Efter övervägning och utprovning av vissa avvikelser användes proportioner: 3 viktandelar normsand 1, 1 viktandel cement och 0,4 viktandel vatten. Proportionerna gav en blandning som kunde pressas med 30 MPa och gav genast hanterbara provkroppar utan att väsentligt avvika från det normala vct 0,5. Provkropparna härdades 1 dygn i fuktig miljö vid 20 gr C, sedan fram till 28 dygn i vattenmättad ånga vid 45 gr C - med avsikt att efterlikna en måttlig påfrestning vid härdning i varma länder.

4.2.4 Härdning

I princip härdades kalkler-provkropparna enligt Ringsholt 1976, med följande avvikelse:

Provkroppar utan förlagring eller långsam uppvärmning ställdes på ett nät över en fri vattenyta inne i en varm konserveringsburk av glas. Den hermetiskt tillslutna burken förvarades i termostatregerat torkskåp med inställd temperatur. I den tillslutna burken befann sig provkropparna i mättad ånga med begränsad tillgång till koldioxid. Burkarna öppnades då man skulle ta ut provkroppar till provning.

4.3 Tryckhållfasthetsprovning

Drastiska nerkylningar gjordes för att efter ånghärdningen kunna prova vid normala temperaturer. Några provningar i vid 105 gr C uttorkat tillstånd gjordes. Dessa gav höga, provtekniskt väldefinierade värden men är ur praktisk synvinkel ointressanta, eftersom så gynnsamma omständigheter aldrig kommer att förekomma i verkligheten. Provningsförfaranden i övrigt avvek inte nämnvärt från gängse metoder vid materialundesökningar.

Provkroppar av bestämd ålder och med egen behandlingshistoria trycktes till brott i hydraulisk press i ledat presstycke standardmässigt använt för provning av 4*4*16 cm prismor, vid belastningshastighet motsvarande ca 2 MPa/sekund.

Som mellanlägg användes hårda masonitskivor av följande orsaker: proven var i allmänhet kortare än vad som behövdes för att kunna använda

ovannämnda presstycke, proven hade inte plana belastningsytor. Trots att varje prov avjämnades med en stålfil kunde ett "något så när mjukt" mellanlägg förbättra lastfördelningen så att skjuvbrott undveks.

Provkroppar provades:

1) efter anghärdningen - i diagrammen kallas hållfastheten för AH (anghärdat). På g a att fukthalten varierade med tiden påverkades även hållfasthetsvärden. Normalt bromsades uttorkningen genom att provkropparna vid avsvälning täcktes med mineralull,

2) vattenmättade, så gott det gick att få dem mättade under loppet av ett par timmar genom tvåstegs vattennivåhöjning. I diagrammen kallas hållfastheten SSD (saturated surface dried). Det normala var den vattenmättade hållfastheten. Spridningen av hållfasthetsvärdena, eventuellt orsakad av den provtekniskt dåligt definierade vattenhalten, undersöktes vid flera tillfällen men var ointressant i sammanhanget,

3) efter lagring vid olika villkor, vanligtvis i vattenlösningar. Behandlingshistoria specificeras i samband med de konkreta redovisade resultaten.

En uppfattning om tryckhållfasthetens spridning kan fås från de redovisade diagrammen. Påpekas bör att tryckhållfasthetsvärdena är från en provkropp i taget. Dessutom: provkropparna ingående i de serierna tillverkades vid skilda gjutningstillfällen. Större avvikelser i diagrammen förekommer endast i samband med bestämning av kemisk beständighet - extrema villkor.

4.4 Resultat för lera utan sand

Lera-kalk-vattenblandningar kan få olika täthet och med denna sammanhängande egenskaper vilka huvudsakligen beror på den ursprungliga packningsgrad som strukturen får vid formning. Maximalt möjliga packningsgrad är i sin tur beroende av råvarans kornfördelning, optimal vattentillsats och presstryck m m. Några av de inverkanse faktorerna undersöktes dels för att bestämma de konkreta optima för experimenten, dels för att kunna demonstrera storleksordningen på sambanden. Eftersom resultaten är starkt beroende av råvara samt optimering är de bara en illustration. Endast de mest relevanta resultaten redovisas.

Inverkan av vattentillsats

- * på den komprimerade lerans torrdensitet redovisas i diagram 4.1
- * på hållfastheten som kan uppnås vid 90 gr C härdning och vid kalktillsats 50% redovisas i diagram 4.2.

Enligt diagrammen - vilka bekräftar att maximal packning ger maximal hållfasthet - ligger den optimala vattenhalten vid $v_{pt}=0,18$. Detta är vid jämförelse med litteraturuppgifterna - Hansen och Ringsholt använde 7%-ig vattentillsats - ett högt värde. Vid jämförelse med Brosch och Ney (upp till 30% vatten) och med puzzolancement (>50% vatten) är det ett lågt värde. Ogynnsam kornfördelning och stor specifik yta är den troliga förklaringen till varför lägre vattentillsats inte fungerade. Kapillärvattnet kan bl a hindra att luften pressas ut. Att det finns en optimal vattentillsats för maximal komprimeringsgrad konstaterade även Hässler 1985, som analyserar frågan närmare och mera teoretiskt.

Diagram 4.3 visar hållfasthetsutvecklingen hos ospecificerad lera från Götaälvsdalen, Hissingen i Göteborg. Den troliga reagerande lermineralen är illit. Avsikten med diagram 4.3 är att visa kalktillsatsens underordnade roll om en naturlig, oseparatorad lera används. Lera innehåller vanligtvis även silt och sandfraktion. Dessa är sannolikt inerta samt ger en viss utfyllnad och besparing av kalk. Inga andra slutsatser dras. Beständigheten hos produkten av reaktionen mellan illit och kalk har aldrig undersökts.

4.5 Inverkan av produktionsvillkor och kalktillsats

Efterföljande serier innehåller en tredjedel av torrvikten sand. Sandtillsatsen sänker hållfastheter och dess funktion var endast att underlätta produktion av större serier. Blandningar utan sand hade nämligen en tendens orsaka "kärvning av presstycken".

Den för råvaran optimala vattentillsatsen bestämdes enligt ovan till 18 vikt% av pulvret. Beroende på råvara, härdningstemperatur och -tid kan olika mängder kalk förbrukas - till en hypotetiskt maximal kalktillsats möjligtvis 84% för ren kaolinit. Den överflödiga, oförbrukade kalkmängden kan vara både skadlig - eftersom kalken är vattenlöslig och kan urlakas - och oekonomisk om karbonatiseringen så småningom inte bidrar till egenskapsförbättringen i tillräckligt hög grad. Tydliga optima för kalktillsatsen anges av t ex Coad men hittades inte vid de här rapporterade experimenten. Ingen annan har dock undersökt sambandet mellan härdningsvillkor, härdningstid och kalkhalt i så omfattande utsträckning. Optima kan vara skenbara - korta härdningstider vid höga kalktillsatser kan exempelvis ge lägre hållfastheter i vått tillstånd.

Från diagram 4.4 (DATA FROM 90) framgår att kalktillsatts över 50% knappast är ekonomisk. Vid korta, realistiska härdningstider skulle 25% kalk vara tillräckligt - reaktionen vid 90 gr C anses vara avslutad efter ca 4 dygn. Vid 50%-ig kalktillsats och härdning vid 90 gr C antogs reaktionen vara avslutad efter 10 dygn. Detta förfarande gav provkroppar för beständighetsundersökning av färdighärdad produkt. Vid 75%-ig kalktillsats antogs reaktionen vara avslutad efter ca 40 dygn då röntgenundersökning gjordes.

Kommentar: Resultat från litteraturen angående den förbrukade kalkmängden tyder på ev förbrukning till smårester (1%). Undersökning av den oförbrukade kalkmängden genom kemisk analys av extraktet utfördes inte inom här rapporterade projekt. Kontroll av den oförbrukade kalkmängden bör dock ingå i produktionskontrollsystemet.

Från diagram 4.5 (DATA FROM 50%) och från efterföljande röntgenundersökningar framgår att kinetiken hos reaktionen påverkas mest av härdningstemperaturer mellan 45 och 90 gr C. Om och i så fall hur reaktionens art påverkas är oklart. Vid härdning vid 45 gr C blev provkropparna inte vattenresistenta förrän efter ca 10 dygn. Vid härdning vid 20 gr C (NH - normalhärdning) blev provkropparna inte vattenresistenta alls. Många observationer och det mesta i litteraturen tyder på att ca 40 gr C är en kvalitét gräns.

4.6 Kontinuerlig lagring i luft resp i vatten

Färdighärdade provkroppar förvarades i vatten (utan vattenbyten) eller i laboratoriemiljö (luft). Varannan av provkropparna lagrade i luft vattenmättades (SSD) ett par timmar före provning. Avsikten var att undersöka långtidsförändringen. Både Hässler och Brosch med Ney anger en hållfasthetstillväxt vid vattenlagring efter autoklaveringen. I här

redovisade sättet att anghärda - diagram 4.6 (LUFT) och 4.7 (VATTEN) - förändras inte hållfastheten med tiden varken vid vatten eller luftlagring under förutsättning att provkropparna är färdighärdade. Hållfasthetsändringen vid luftlagring (utan SSD) kan tillskrivas den successiva uttorkningen.

Från diagram 4.8 (50%kalktillsats - EFTER) framgår dock att om anghärdningen (AH) avbryts efter ett dygn vid 90 gr C, kan reaktionen fortsätta i vatten om vattentemperaturen är minst 45 gr C. Vid 20 och 45 gr C verkar hållfastheten först sjunka något för att så småningom komma till samma nivå som vid SSD direkt efter ett dygns AH. Detta kan möjligen tillskrivas den fortsatta vattenabsorptionen i början och så småningom den fortsatta reaktionen med kalk (tydligast vid 45 gr C). Klar hållfasthetstillväxt konstateras vid temperaturer 60 och 90 gr C.

Diagram 4.9 visar att förtidig härdningsavbrott inte är fördelaktig. Detta diskuteras närmare i avsnitt 7.6.

4.7 Upprepad uttorkning och vattenmättnad

För att efterlikna ett klimat med mycket varierande luftfuktighet och temperatur utvecklades ett nytt provningsförfarande. Provkropparna utsattes för cyklisk behandling i princip bestående av ca 8 h torkning vid 90 gr C och av ca 16 h vattensugning vid rumstemperatur. I stället för rent vatten användes kolsyrat vatten vilket skulle ge en effekt av snabb ytkarbonatisering och snabb avkylning i svag syra. Provningsförfarandet bör anses vara mycket drastiskt. Inga mjuka temperatur- och fuktövergångar tillämpades. De 90 gr C varma provkroppar avkyldes under ca 5 min innan sodavatten hälldes på och konserverburken tillslöts. Resultaten redovisas i diagram 4.15 (H_2CO_3).

Provkropparnas ursprungliga vikt var 30 g. Vikten varierade sedan mellan 27 g (efter uttorkning) och 32 g (SSD).

Tre serier undersöktes, alla färdighärdade. Provkroppar med 25%-ig kalktillsats (kalkfattig), med 50 % kalktillsats (lagom kalk) och jämförande provkroppar av p-cementbruk (PC-serien) utsattes för samma behandling.

Från diagram 4.15 framgår att hållfastheten hos lerablandningarna inte tycks förändras av den omilda behandlingen. PCserien visar dock stora variationer i hållfasthetstillskottet för en viss period. Inte bara hållfasthetskurvorna skiljer sig avsevärt. Även utseendet på provkropparna ändrades. Lerprovkropparna blev gulaktiga och efter ca 30 cykler visades tydliga sprickor - främst vinkelrätt mot längdaxeln. Se även under 4.9. PCprovkropparna sprack inte, men deras yta smulades succesivt sönder på ett sätt som brukar kallas för sandning. PCprovkropparna tvärsnittarea och längd minskade markant med tiden. Lerblandningen kan anses förstöras på annat sätt - massan mellan sprickorna förblev intakt, men draghållfastheten närmade sig noll. Sprickbildning - det handlar om makrosprickor - kan dock åtgärdas med hjälp av magring eller fibertillsats....Resultaten tyder på att PC inte passar i omväxlande torrt och fuktigt varmt klimat - tropikerna och att TD-härdning är en utvecklingsbar metod.

Resultaten bör jämföras med serien redovisad i avsnitt 4.8, där man bytte avjoniserat vatten en gång per dygn och bevarade provkropparna vid 90 resp 20 gr C.

4.8 Resistens mot avjoniserat vatten

De färdighärdade provkropparna förvarades i avjoniserat vatten av en mängd motsvarande ca kropparnas dubbla volym. Vattnet byttes en gång per dygn. Kärnen var tillslutna och förvarades vid normaltemperatur resp vid 90 gr C. PCserien resp de olika kalkblandningarna förvarades i separata kärn. Man får påpeka att redan små mängder av kalciumhydroxid ger mättad lösning. pH-värdet kontrollerades och låg länge på ett värde över 12.

Vid förvaring vid 20 gr C sker en urlakning av kalciumhydroxid (se diagram 4.10 - AVJON) och strukturen luckras långsamt upp. Strukturens täthet samt mängd av portlandit och vatten avgör kinetiken. PCserien tycks urlakas något snabbare än lerblandningarna. Gissningsvis är det alkalierna som med vattnet lämnar strukturen först.

Resultaten vid 90 gr C är ovanliga - särskilt vad gäller p-cement - och borde undersökas närmare. De tyder på att under lång tid effekten av de fortsatta reaktionerna resp nya reaktioner är större än urlakningens effekt. Det är troligt att alkalier, vilka oftast "sitter" på de bildade kristallkornens yta, lämnar strukturen och att gynnsamma sammanväxter kan äga rum (polymerisering).

4.9 Resistens mot syra, bas och sulfat

Undersökningen av resistens mot NaOH avsåg risken för nya reaktioner mellan lera och en starkare bas (frätning). Undersökningen av resistens mot ättiksyra som representant för svag, organisk syra (kalciumacetatet orsakar svällning) skulle ev bekräfta uppgifter om att kalciumaluminater (Al-cement) är beständigare mot svaga syror än kalciumsilikater (p-cement). Undersökningen av resistens mot natriumsulfat skulle bekräfta att produkten, i likhet med alla kalciumaluminathydrater, inte är resistent mot sulfater vid höga SO₄-koncentrationer. Undersökningarna gjordes genom att följa hållfasthetsändringen under kontinuerlig lagring av färdighärdade provkroppar med lagom kalktillsats i resp 10 %-iga lösningar.

Vid lagring i lut (diagram 4.11 - NaOH) tycks hållfastheten stabiliseras efter en viss tid. Det är troligt att bildandet av sodalit (vilket konstaterades i annat sammanhang) så småningom kompenserar förlusterna. Sluthållfastheten förväntas dock förbli lägre än vid starten - även andra serier tyder på det.

Vid lagring i ättika (diagram 4.12 - ÄTTIKA) sjunker hållfastheten med tiden. PCprovkropparna gulnade med tiden, blev gelaktiga på ytan och spräcktes så småningom sönder. TD-provkropparna förblev oförändrade. Utvecklingen efter 30 dygn är oklar. Ett styckprov på en enda TD-provkropp efter 45 dygn visade att hållfastheten sjunker trots oförändrat utseende.

Vid lagring i natriumsulfat (diagram 4.13- SULFAT) ökade hållfastheten först något. Sedan sjönk den och provkropparna sprängdes med tiden sönder. Provkropparna avskalades på ett för "cementbacillen" typiskt sätt.

4.10 Karbonatisering

Karbonatiseringen ansågs vara det största frågetecknet och ev. i kombination med alkalier den största faran för den bildade strukturen. Det vanligaste sättet att undersöka karbonatisering är att utsätta provkroppar för en pessimal gasfuktighet i CO₂-atmosfär. P g a

erfarenheter med vattenförluster (spontan torkning av provkropparna) i början av den experimentella undersökningen valdes att undersöka karbonatiseringen helt i vattenlösning eller närmast helt utan vatten. Karbonatiseringen undersöktes därför under följande villkor:

- * karbonatisering i lösning - en kemisk karbonatisering utan torkningseffekt. Mättad ammoniumkarbammat vilken successivt frigör CO₂ användes enligt råd från O. Pettersson. Resultaten visas i diagram 4.14 - KARBAMAT,
- * kontinuerlig karbonatisering i laboratoriemiljö (diagram 4.6 - LUFT)
- * karbonatisering vid upprepad torkning och doppning i kolsyrat vatten - en nyutvecklad metod - karbonatisering kombinerad med torkning (diagram 4.15 - H₂CO₃)
- * karbonatisering i alkalikarbonatlösning, i mättad sodalösning (ca 10 %-ig), vid temperaturer 20, 45 och 90 gr C (se diagram 4.16 - SODA). Metoden förväntades ge den befarade alkalihydrolysen.

Karbonatisering utan torkning (diagram 4.14 - KARBAMAT). Om lagom (50%) med kalk tillsätts ger karbonatisering ett visst hållfasthetstillskott. Resultaten kan tolkas så att oreagerad kalk fanns till förfogande. De kan även tas som bekräftelse på litteraturuppgifter om att karbonatisering utan alkalier ger hållfasthetstillskott hos Al-cement.

Ev. karbonatisering i torr luft om man slutligen vattenmättar provkropparna påverkar inte hållfastheten. (Diagram 4.6 - LUFT)

Omväxlande torkning och lagring i kolsyrat vatten (diagram 4.15 - H₂CO₃) gav så småningom kraftig sprickbildning. En viss osäkerhet finns i resultaten. En del av lerprovkropparna förvarades då de vattenmättades i gemensamt bad (i samma burk) med PC-provkropparna. Transport av alkalier genom lösning tros ha ägt rum. Det var just denna transport från p-cement som under 1930-talet inspirerade alkalihydrolysteorin. Tidpunkten för sprickornas öppnande (det bildades sprickor helt oväntat hos alla lerprovkroppar samtidigt) tycks sammanfalla med tidpunkten för ändring av förfarandet från separat bad till gemensamt bad.

Vid upprepade försök sprack endast en provkrop. Resten var efter 60 cykler fortfarande intakta.

Resultaten i diagram 4.16 (SODA) tyder på andra typer av reaktioner än vad som förväntats. Detta undersöktes därför närmare och diskuteras vidare i kap. 7. Enligt den utförda provningen ger alkalihydrolys ett markant hållfasthetstillskott ifall reaktionen äger rum vid 90 gr C. Vid temperaturerna 20 och 45 gr C (serierna 45 och 451) sjunker hållfastheterna, fast oväntat långsamt. Provkropparnas utseende ändrades inte markant. En del observationer tyder på att alkalihydrolysen är verkligt farlig endast i kombination med torkning. Om vissa soda- (natriumkarbonat)-mättade provkroppar läggs omväxlande i torkskåp och i lösning "jäser" provkropparna. Detta kan tolkas som utkristallisering av soda eller så att CO₂ frigörs efter att all kalk karbonatiserats och en ny reaktion startar (diskuteras närmare i kap 7).

Data from "VPT-DENSITET"

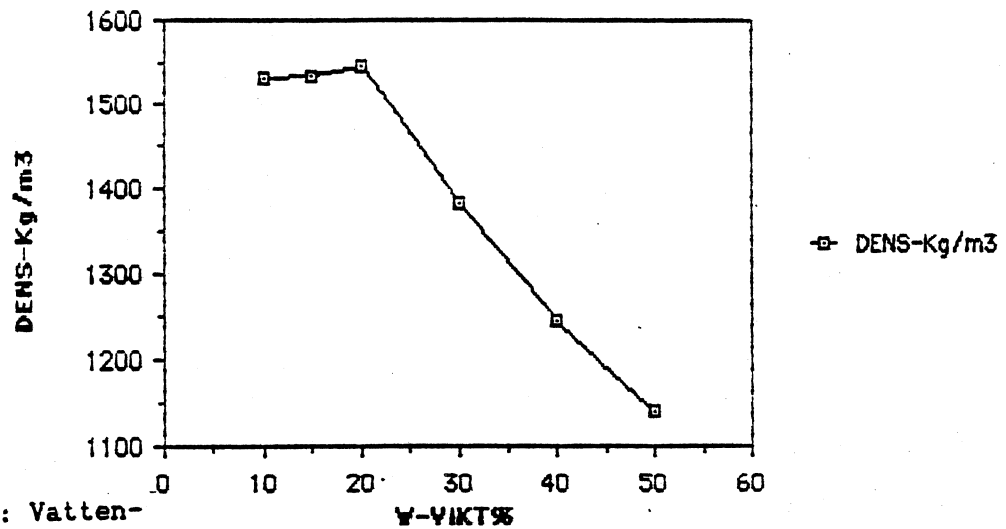


Diagram 4.1: Vattentillsatsens inverkan på lerans torrdensitet (utan kalk).
Presstryck 30 MPa.

Data from "VPT"

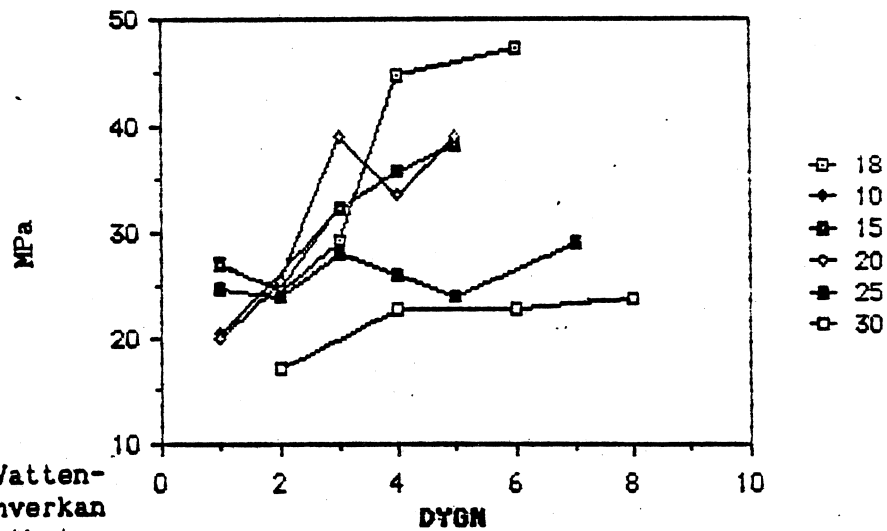


Diagram 4.2: Vattentillsatsens inverkan på hållfasthetsutvecklingen vid 50% kalktillsats och AH vid 90 gr C. vpt (vattenpulvertalet) mellan 10 och 30% av torrsvikt.

Data from "GBG-SSD"

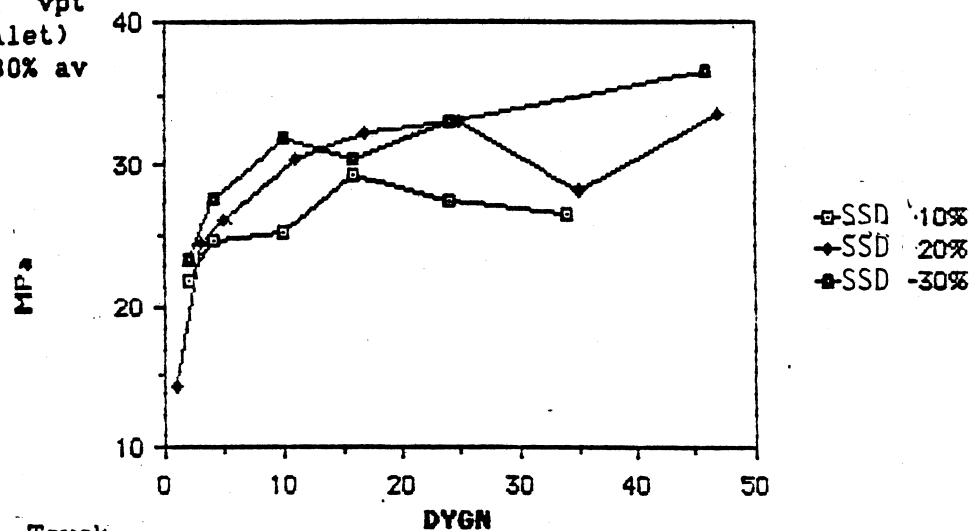


Diagram 4.3: Tryckhållfasthetsutveckling hos Göteborgslera med varierande kalktillsats, vpt=0,2; AH 90 gr C.

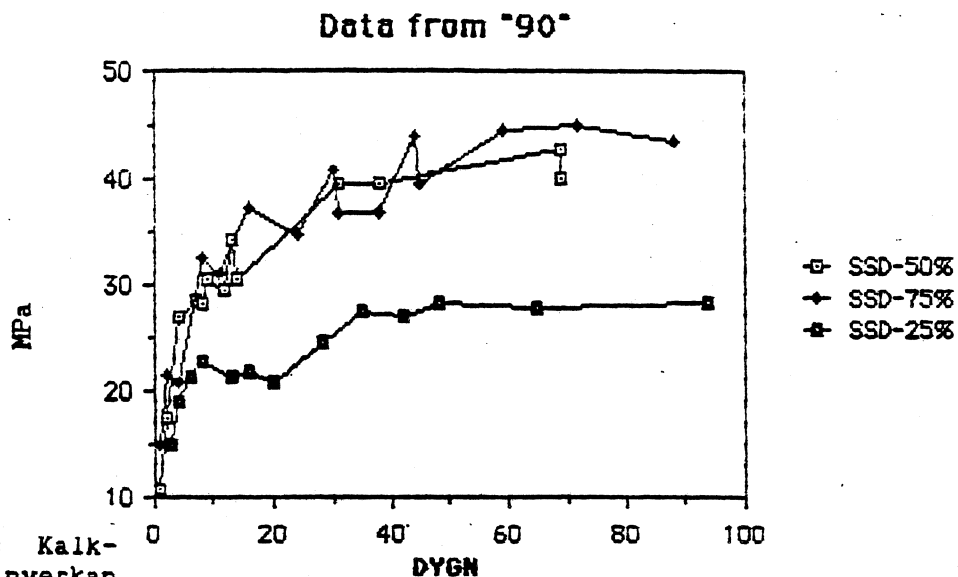


Diagram 4.4: Kalktillsatsens inverkan på våt tryckhållfasthet (SSD) vid 90 gr C.

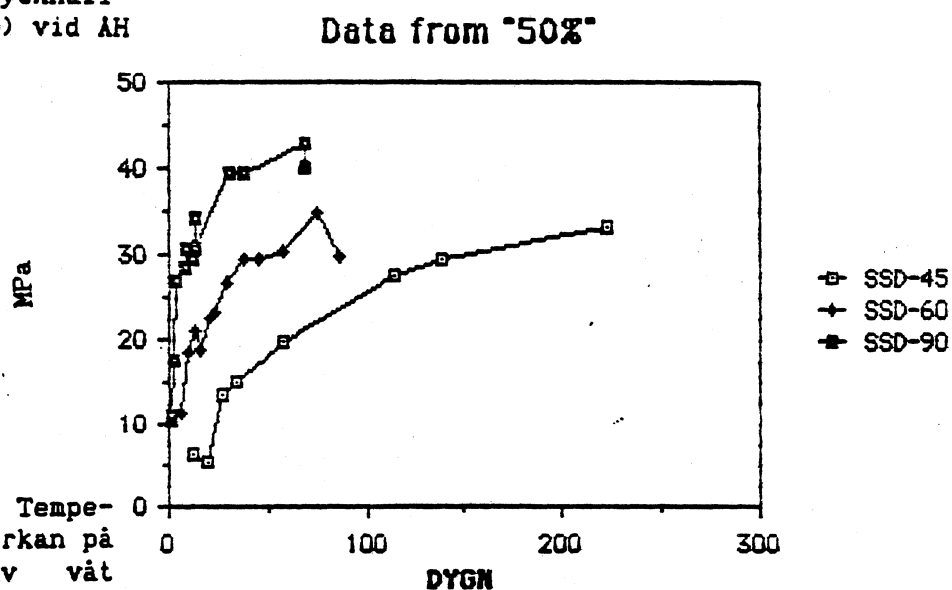


Diagram 4.5: Temperatures inverkan på utveckling av våt tryckhållfasthet vid 50% kalktillsats.

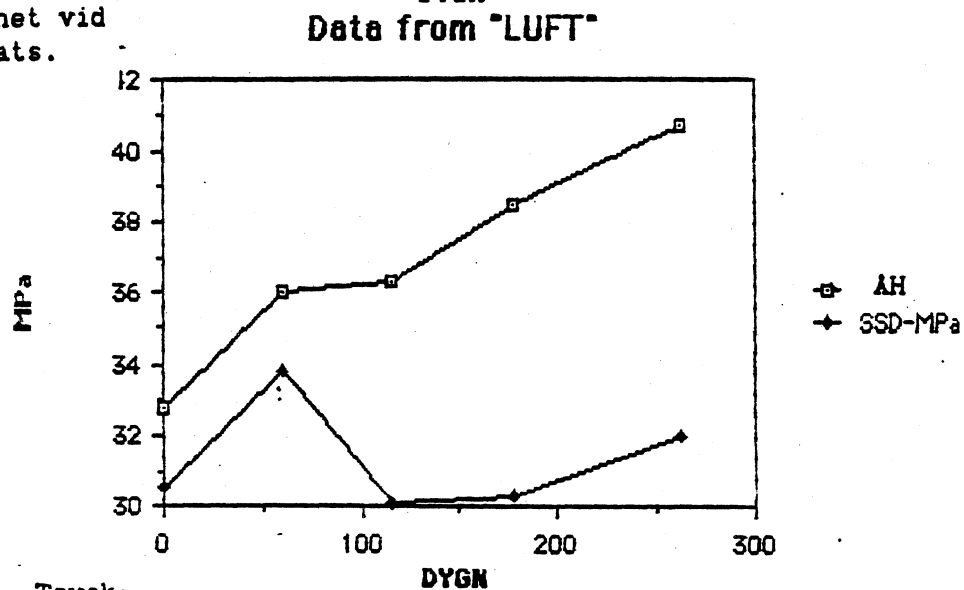


Diagram 4.6: Tryckhållfasthet efter lagring i laboratoriemiljö. Färdighärdat prov, standard - 50 % kalktillsats

Data from "VATTEN"

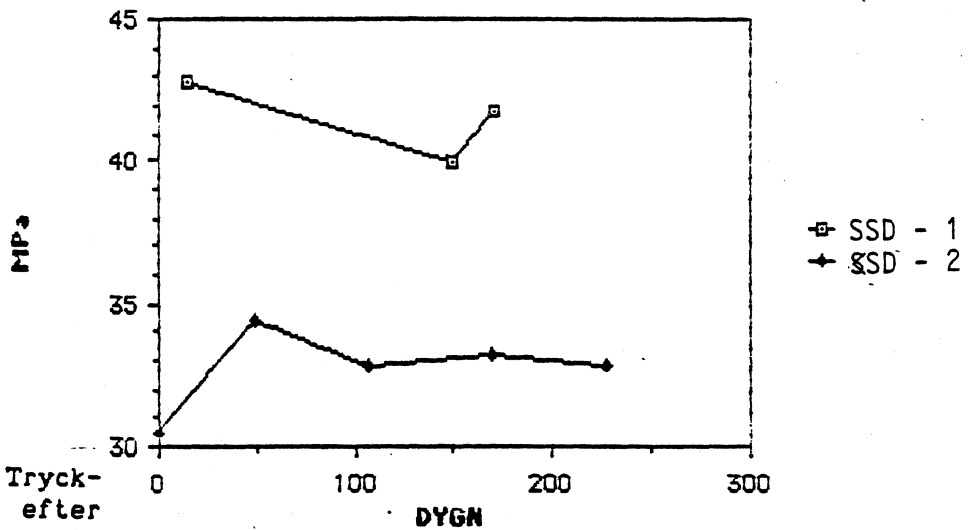


Diagram 4.7: Tryckhållfasthet efter vattenlagring vid 20 gr C. Färdighärdad standard. Jämför även med EFTER lagring vid 20 gr C.

Data from "EFTER"

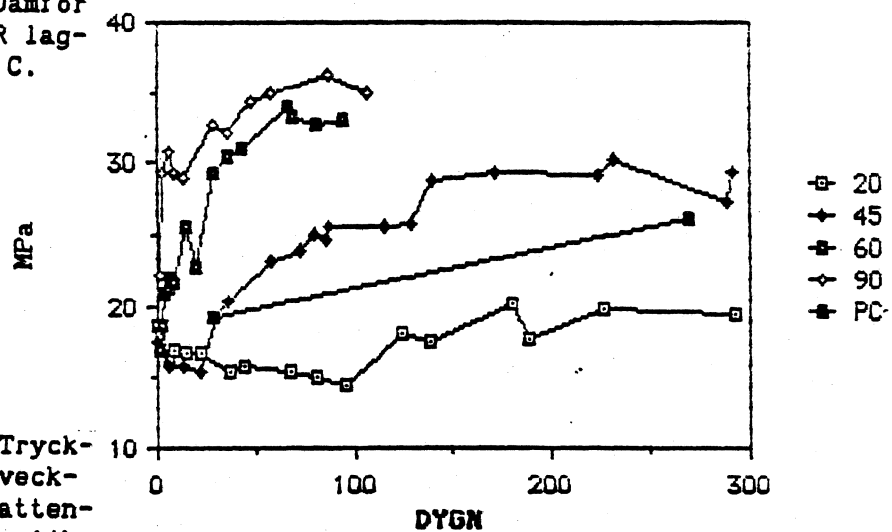


Diagram 4.8: Tryckhållfasthetsutvecklingen vid vattenlagring vid olika temperaturer. Start efter 1 dygns ÅH vid 90 gr C; 50% kalktillsats. PC härdad vid 20 gr C.

Data from "45/50%"

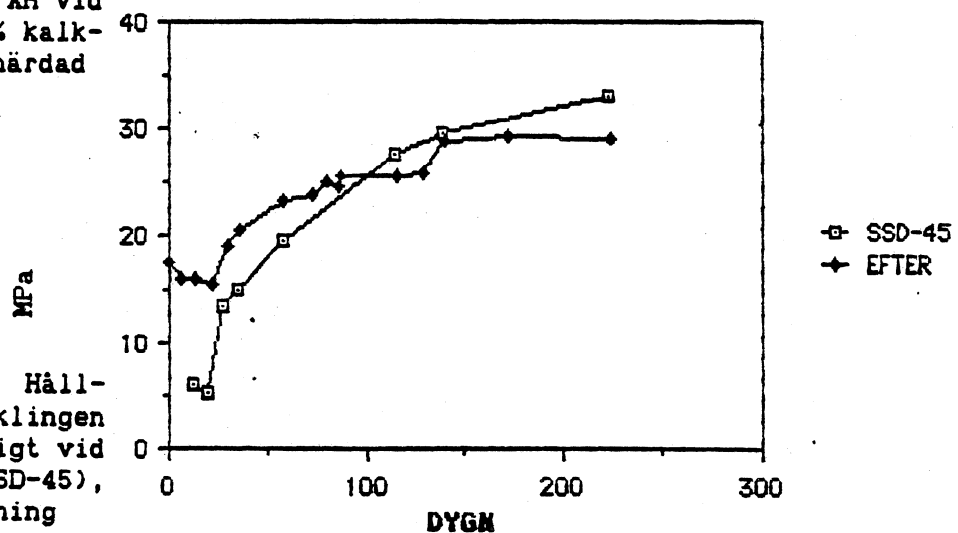


Diagram 4.9: Hållfasthetsutvecklingen 1) kontinuerligt vid ÅH 45 gr C (SSD-45), standardblandning resp 2) efter 1 dygns ÅH vid 90 gr C med efterföljande vattenlagring vid 45 gr C (från EFTER). Färdighärdad standardblandning.

Data from "AVJON"

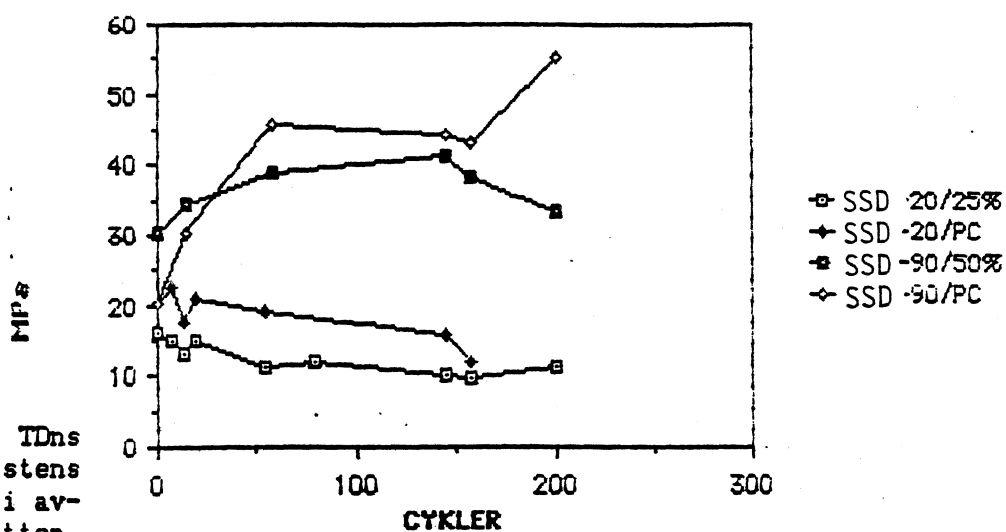


Diagram 4.10: TDns och PCs resistens mot urlakning i avjoniserat vatten. Dagligt vattenbyte; 20 resp 90 gr C. Färdighärdad 50%, 25% kalktillsats resp PC.

Data from "NAOH"

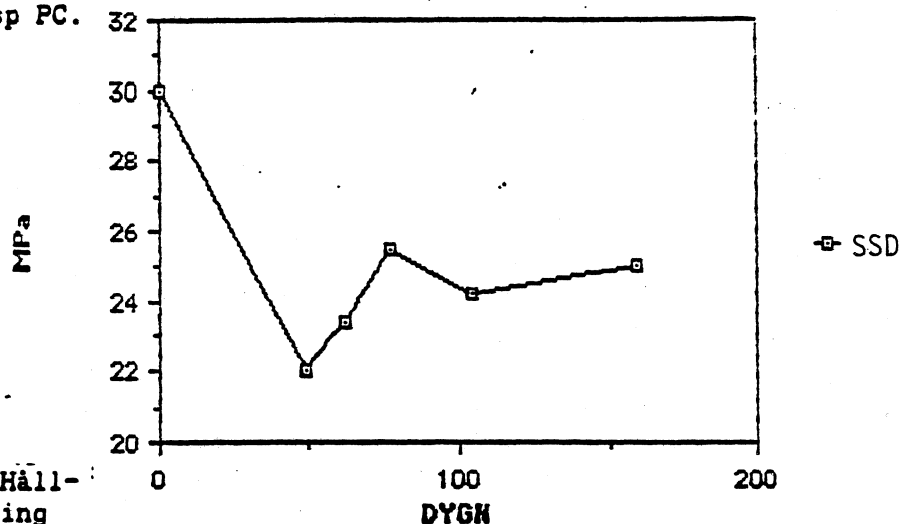


Diagram 4.11: Hållfasthetsutveckling vid lagring i 10%-ig NaOH-lösning. Färdighärdad standardblandning.

Data from "ÄTTIKA"

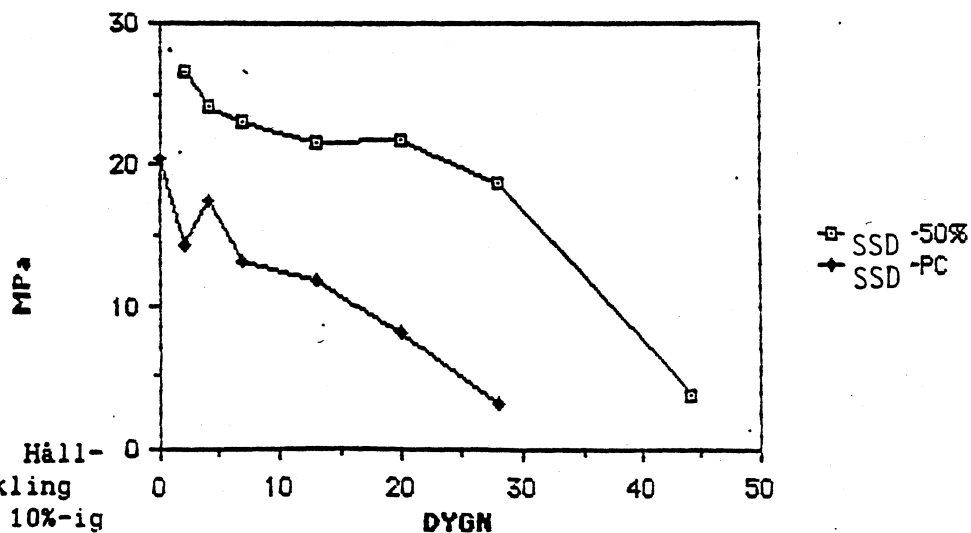


Diagram 4.12: Hållfasthetsutveckling vid lagring i 10%-ig ättika. Färdighärdad standardblandning.

Data from "SULFAT"

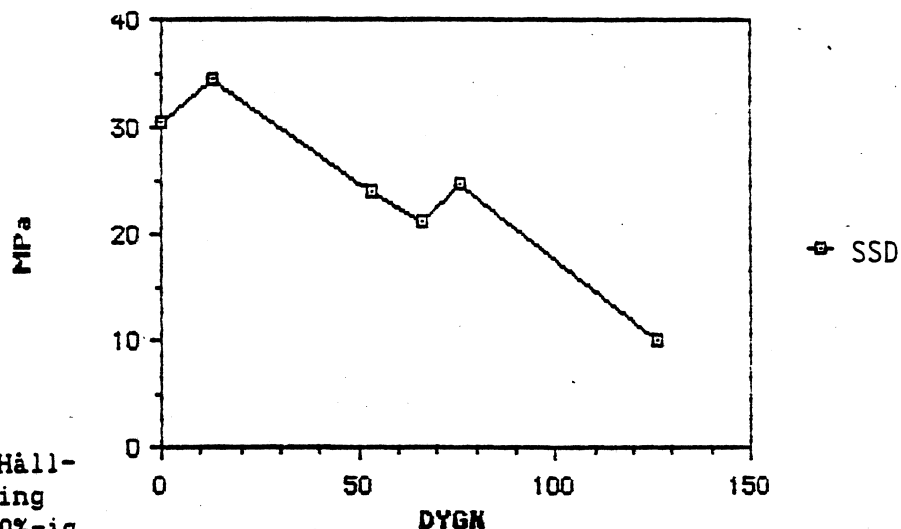


Diagram 4.13: Hållfasthetsutveckling vid lagring i 10%-ig Na₂SO₄-lösning. Färdighärdad standardblandning.

Data from "KARBAMAT"

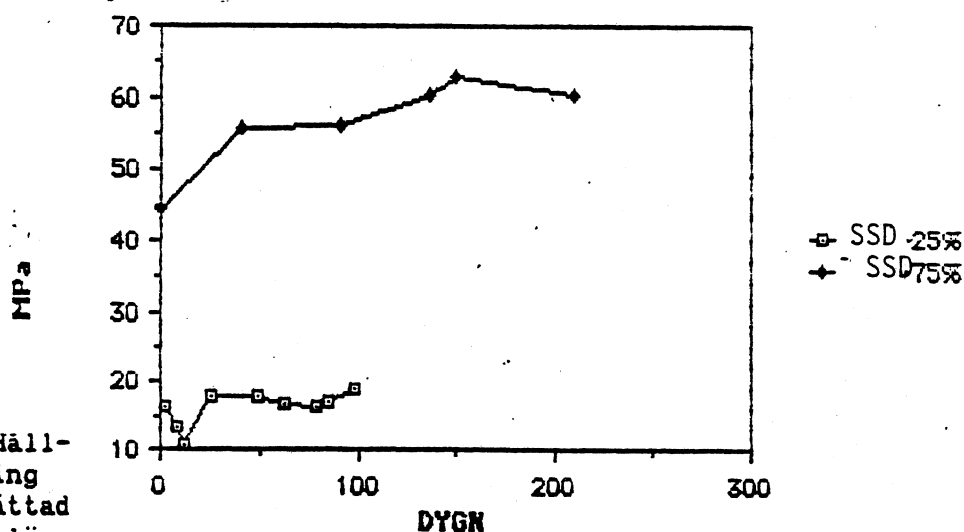


Diagram 4.14: Hållfasthetsutveckling vid lagring i mättad ammoniumkarbamatlösning (karbonatisering). Färdigt AH vid 90 gr C; 25 och 75 % kalktillsats.

Data from "H2CO3"

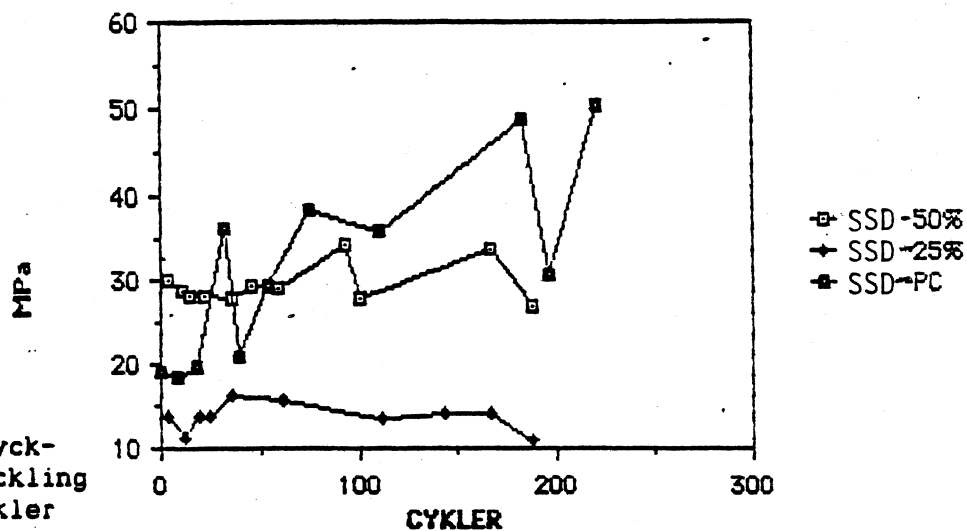


Diagram 4.15: Tryckhållfasthetsutveckling vid upprepade cykler bestående av uttorkning 8 h vid 90 gr C samt neddoppning under 16 h i kolsyrat vatten. Färdighärdad standard.

Data from "SODA"

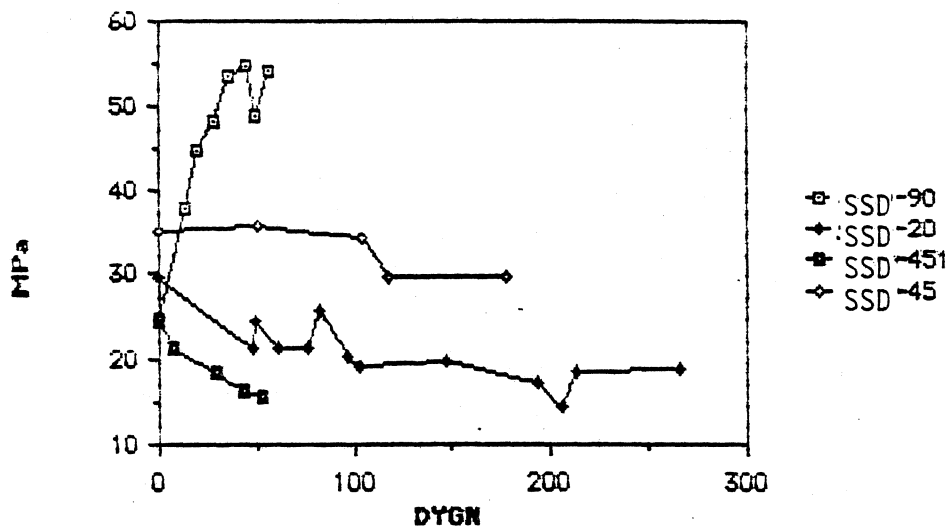
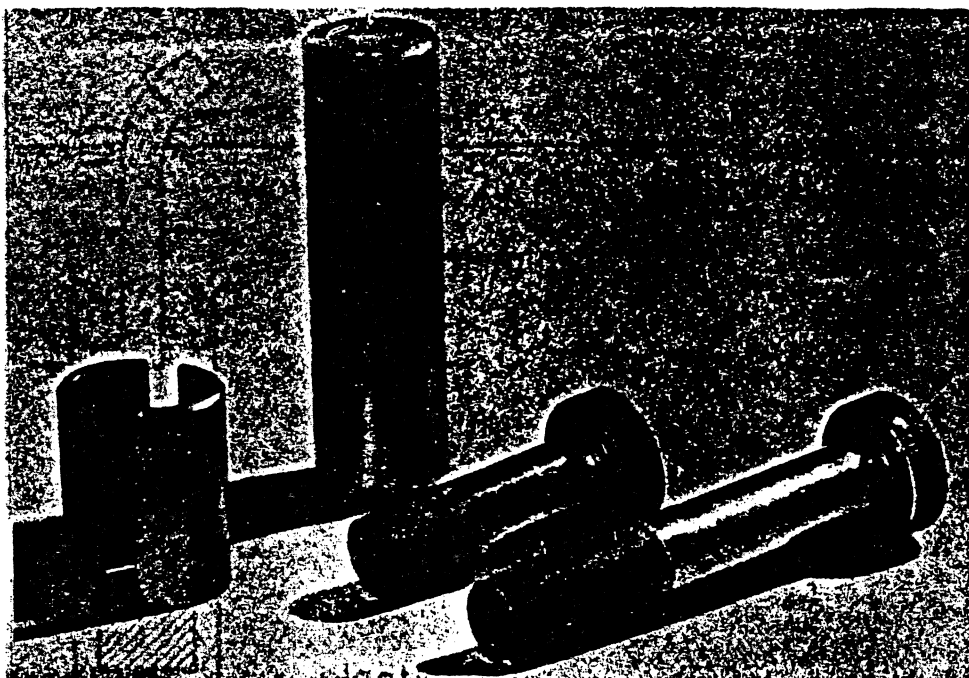
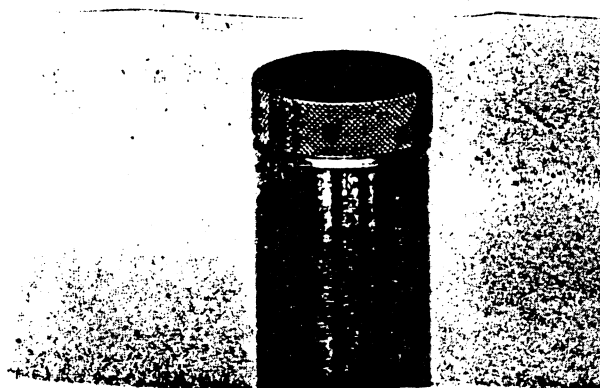


Diagram 4.16: Tryckhållfasthet efter lagring i mättad sodalösning vid temperaturer 90, 20, 45 och omförsök vid 45 gr C(451). Färdighärdad standardblandning.



5 STRUKTURANALYS

Förutom hållfasthetsutvecklingen redovisad i kapitel 4 undersöktes strukturen med hjälp av röntgendiffraktometri, svepelektronmikroskopiering (SEM), mätning av specifik yta genom kvävegasadsorption (BET), kalorimetri, indirekt draghållfasthet m m.

Syftet var att undersöka förändringar i strukturen från råvara till färdig produkt, samt vid åldring för att kunna förutsäga beständigheten. Var och en av metoderna belyser strukturen från en speciell synvinkel. Ju fler metoder som används, desto bättre är förutsättningen för att en mångfasetterad bild av ett nytt material och dess långtidsegenskaper fås.

Dessa speciella undersökningar utfördes på provkroppar tillverkade enligt förfarandet beskrivet i föregående kapitel. Några provkroppar autoklaverades. Ingen sand tillsattes till lera-kalkblandningarna. Egenskaperna undersöktes i viss mån som beroende av tiden. Närmare beskrivningar uppges i samband med resultat. Undersökningarna utfördes som uppdrag vid kompetenta institutioner i Lund (Kemicentrum) samt vid KTH (Byma) resp på Stockholms Universitet.

Användning av andra lämpliga metoder så som DTA och GTA m m diskuterades, men tolkningssvårigheterna där är lika stora som vid den vanligaste metoden - röntgendiffraktometri. Diagnosticeringsproblem berörs närmare i avsnitt 5.4. Så länge praktiska erfarenheter saknas är en seriös tolkning av resultat från laborativa analyser relativt svår. Detta gäller likaså NMR (nuclear magnetism resonans) resp. IR (infraröd) spektroskopi, EDAX (energy dispersion analysis X-rays) m m. En del referenser anger resultat av sådana undersökningar på leror men tolkningen är spekulativ. En ingående prövning av de ovannämnda metodernas lämplighet rymdes inte inom ramen av projektet.

5.1 Svepelektronmikroskopiering (SEM)

SEM-bilder, figur 5.1 visar hur leran, blandad med kalk och vatten samt komprimerad vid 30 MPa ser ut i kraftig förstoring. Strukturen kan liknas vid mycket små flingor.

SEM-bilder, figur 5.2. visar hur leran ser ut efter 11 dygns TD-härning vid 90 gr C och med 50 % kalktillsats. SEM-bilderna visar kontinuerliga, något krokiga skikt som närmast liknar skiktat vax, skiffer eller papier maché.

5.2 Bestämning av specifik yta - BET

Vid avdelningen för kemisk teknologi, Kemicentrum, LTH bestämdes specifik yta på två prov innehållande kaolin, 50% tillsatt kalk och vpt 0,18. Det ena provet var nypressat, det andra långtidshärdat (65 dygn) vid 90 gr C. Proven krossades före provningen i mortel och siktades till rest mellan siktar 0,25 och 4 mm. Möjlighet att bestämma adsorption av vattenånga på Kemicentrum sänkades.

Metod:

Steg 1 - Förbehandling av proven - avgasning:

alternativ A vid 150 gr C (temperaturen antogs så småningom vara för hög)

alternativ B 2-3 h vid 90 gr C och $2 \cdot 10^{-5}$ mm torr (mm Hg)

Steg 2 - Adsorption av kvävgas vid -196 gr C enligt BET-metoden; flerpunktsmetod (6-7 punkter) inom det linjära BET-intervallet för realatit tryck 0,03-0,3.

Resultat: alt.A 150 gr C 12,3 m²/g nypressat; 13,6 m²/g färdighärdat
alt.B 90 gr C 12,3 m²/g " 17,4 m²/g "

Tolkning av resultaten: Nypressat material påverkades inte av förbehandling. Lerans specifik yta anges av leverantören vara ca 14 m²/g. Det nypressade materialet har lägre specifik yta antingen p g a beräkningsunderlag, eftersom ca 18 % vatten fanns med i början och en del vatten är kvar, eller att kalken är grövre än leran eller p g a att koagulation och en viss koordination av leran under och efter pressningen sänkte den specifika ytan.

Någon drastisk ökning av specifik yta - jämförbar med ytan som bildas hos cementpasta vid cementhydratation (200 m²/g enligt Czernin) - äger tydligen inte rum vid TD-härdning av kaolin. Därav dras slutsatsen att gelfasen (i större mängder) saknas.

Det långtidshärdade provet visade specifik yta som beroende av förbehandlingstemperaturen. Detta tolkas så att proven antingen:

- * innehöll mera vatten än de nypressade och vattnet "inte hann lämna strukturen" (vilket är osannolikt) eller
- * att småmängder s k gelvatten lämnade strukturen vid 150 gr C och strukturen omvandlades vid högre förbehandlingstemperaturer genom ytterligare reaktioner (additioner) och sammandragningar dvs en verklig minskning av specifik yta.

Additionerna är vid höga temperaturer sannolika och kan bekräftas genom följande observationer: Om provkropparna torkades ut vid över 100 gr C erhöles alltid tryckhållfasthetstillskott, ca 50 MPa eller t o m mer. Ökningen var inte överraskande. Det anmärkningsvärda var att benägenheten att suga vatten också tycktes ha minskat efter sådan uttorkning. Likartade sammanväxter (additioner) tycks uppnås även om man vid 90 gr C successivt urlakar en p-cementstruktur eller TD-struktur. Likartade observationer gjordes även i mycket tidigt stadium av experimenterandet då det uppmättes 10 gånger större jungfrukrympning än krympning vid vattenmättnad efter första uttorkningen vid 105 gr C.

5.3 Röntgendiffraktometri

Även om röntgendiffraktometri anses vara den pålitligaste metoden för en diagnos av kristallina faser lämpar den sig inte för kristaller av gelstorlek. Den är svårtolkad när det gäller tvådimensionella kristaller.

De egna erfarenheterna kan beskrivas så här: 1. Kunniga bekanta varnade för lermineraler. 2. Två prov lämnades till pulverdiffraktion. Prov A, kaolin i pulverform dvs råvara. Prov B, TD-härdad kaolin med 50 viktprocent kalk, hållfasthet i vått tillstånd ca 50 MPa. Svaret blev paradoxalt: prov A går inte bestämma, det är för diffusa linjer, prov B är entydigt triklin kaolinit med en del kalcit och ev portlandit (kalciumkarbonat och kalciumhydroxid).

Efter protester med hänvisning till att Ringsholt och Hansen, 1978, hittade aluminater och bara spår av silikater och att det är hydrauliskt bundet (hoppkittat), samt efter hänvisning till Lea m m blev kommentaren att råvaran är så småkornig och dåligt ordnad före koaguleringen och pressningen, att den ger diffusa linjer och att den

eventuellt bildade nya fasen utgör en liten andel dvs ger också diffusa linjer.

Arabi och Wild, 1986, vilka undersökte reaktionsprodukter från lera med kalk vid temperaturer under kokpunkten, avstår från benämningar typ aluminatsubstituerad tobermorit resp. silikatsubstituerad granat. Här följer citat (egen översättning): "De här olika faserna är uppbyggda av en relativt liten grupp av grundämnen vilka är gemensamma för majoriteten av dessa och dessutom har vissa av elementen markant liknande karakteristika, t ex Al och Si. Då blir de interatomära distanserna inom strukturen likadana och olika faser samt faserna i sig kommer att ha liknande strukturegenskaper. Därför blir vissa huvudinteratomära distanser gemensamma för en del av strukturerna. Den starkaste X-reflektionen i gehlenit-hydrat C2ASH8 (0,287 nm) är t ex även en av de starkaste reflektionerna i C4AH13 (0,286 nm) och i C2AH8 (0,286 nm). Den andra prominenta reflektionen vid 0,166 nm är också gemensam för dessa faser. För CSH I, CSH II och tobermorit m m finns likadant gemensamma prominenta reflektioner vid ca 0,31; 0,28 och 0,183 nm. Dessutom är många av komponenterna producerade i extremt finfördelat tillstånd. Detta ger mycket diffusa reflektioner som alla försvinner i riktningar där kristalldimensionerna är mycket små. Därför kan det vara vilseledande att karakterisera faserna i systemet endast med utgång från ett litet antal diffusa, svaga reflektioner."

För den oinvidde kommenteras här att en av faserna i sin tur anses vara "mycket beständig" (gehlenit-hydrat) en annan med liknande reflektioner (C4AH13) mycket "obeständig". Konsekvenserna av tolkningen är uppenbarligen mycket stora. Tolkningen baseras oftast på svaga och diffusa linjer av fjärde eller ännu svagare grad av tydlighet.

5.4 Resultat av röntgenundersökningarna

För att kunna sätta resultaten i sammanhang och så småningom undvika tolkningsproblem undersöktes serier bestående av nypressat (normalhärdat) material och provkroppar härdade under olika, ofta orealistiskt långa härdningstider. Avsikten var att få tydligare kristaller. Av samma skäl - tolkning - gjordes undersökningen parallellt på två kompetenta institutioner. Man kom till skenbart skilda resultat.

Diskrepans i tolkningen förekommer även i en stor del av referenslitteraturen som talar om aluminiumsubstituerad tobermorit samt om silikatsubstituerad granat.

5.4.1 Förfinade kantlängder

Enligt undersökning utförd på Strukturkemi, Kemicentrum, LTH är de identifierade faserna kaolinit, portlandit (kalk, färsk prov) och kalcit (kalciumkarbonat, gamla prov). Dessutom identifierades en under den fortsatta härdningstiden nybildad fas som hydrogranat, kubisk struktur - främst aluminat. Resultaten redovisas översiktligt i tabellform - tabeller 5.1 till 5.4. Försök att kvantifiera mätningarna görs i tabellerna. Beteckningarna "mycket eller lite" skall tolkas som "tydligt eller otydligt utslag" och inte direkt överföras till mängden av fasen.

Undersökningen benämns här som "förfinad kantlängd" (m a o: förfinade enhetscelldimensioner) eftersom det specifika med den använda metoden är att man från röntgenfilmen avläser linjernas läge och uppskattar deras relativa intensiteten för att räkna fram enhetscellernas mått. Man kan alltså antingen räkna sig fram till nya faser eller identifiera faserna

genom jämförelse med katalogiserade värden för kända och på förhand definierade faser. En interpolation kan göras och antal vattenmolekyler m justeras för att kunna placera de uppmätta (och framräknade) kantlängderna mellan de katalogiserade. Metoden kan leda till en stor mängd varianter. Metoden är den troliga förklaringen till varför det förekommer så många variationer i publikationerna. Varianterna är framräknade genom interpolation av (egentligen okända) randvärden.

Den genom interpolation framräknade sammansättningen hos den kubiska fasen anges vara $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5(\text{SiO}_2, \text{CO}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, med kantlängd mellan 12,44 och 12,48 Å. Jämfört med C_3AH_6 som har katalogiserad kantlängd 12,5 Å blev identifierade kantlängder beroende av kalktillsatsen och härdningstiden förskjutna till lägre och lägre värden - strukturenheten krympte, (tabell 5.5). Förskjutning som ökar med reaktionstid och temperatur konstaterar även Brosch och Ney, 1980, som tillskriver den ökande SiO_2 -andelen (i stället för $2\text{H}_2\text{O}$). Substitutionen mellan SiO_2 och CO_2 berörs sällan i litteraturen. Substitutionen mellan SiO_2 och $2\text{H}_2\text{O}$ tycks vara allmänt accepterad, fast även den sällan är nämnd.

Den identifierade fasen påminner om den som enligt Lea, 1970, hittas då kalk reagerar med bränd (kalcinerad) kaolin vid temperaturen 50 gr C - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,33\text{SiO}_2 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$. Detta förstärker indicier som förekommer även i andra sammanhang - att hydratationsprodukter mellan leror och kalk reagerade vid över 40 gr C liknar de som bildas vid reaktion mellan kalcinerad lera och kalk.

Tabell 5.1. Inverkan av härdningstid vid 90°C på de identifierade fasernas mängd. 50% kalktillsats. Fram till 78 dygn förvarades provkropparna vid 20°C i tillsluten burk.

FAS	0	18 h	8 dygn	65 dygn
Kaolinit	ingen systematisk förändring			
Kalk (portlandit)	X	mindre	minst	--
Kalcit	ca 10% av kalken	ökar	mera	mest
Granat	--	minst	mera	mest
Tryckhållfasthet MPa	2	16	38	43

Tabell 5.2. Inverkan av härdningstemperaturen på de identifierade fasernas mängd efter härdning i 43 dygn och kalktillsats 75%.

FAS	20°C	40°C	60°C	90°C
Kaolinit	tycks inte förändras systematiskt			
Hydrogranat	--	--	mera	mest
$C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{11}$	svag	stark	minskar	minst
Kalk (Portlandit) kokn.)	mycket	mycket	minskar	mycket lite (även vid
Kalcit	lite	mycket (mera än kalk)	mycket	mycket
Tryckhållfasthet MPa	3	18	25	40

Tabell 5.3. Inverkan av kalktillsatts på identifierade fasers mängd efter härdning vid 90°C.

FAS	25% KALK	50% KALK	75% KALK
Kalcit	mycket	mycket	mycket (även vid kokn.)
Granat	minst	mera	mest
Kalk	mycket lite	mycket lite	mycket lite
Tryckhållfasthet, MPa	25	43	40 (43)

Tabell 5.4. Granatfasens kantlängd beroende av härdningstid i 90°C ånga och av kalktillsats

KALKTILLSATS	HÄRDNINGSTID	KANTLÄNGD Å
50%	18h	12,474(4)
	8 d	12,463(3)
	65 d	12,459(1)
25%	40 - 60 d	12,462(3)
50%		12,459(1)
75%		12,444(3)
75%	1 d + 21 d kokt	12,482(2)

5.4.2 Multifasanalys

Vid Strukturkemi, Stockholms Universitet, görs avläsningar av filmerna och bearbetningen på en apparatur. Beräkningarna utförs i dator som multifasanalys (matrisberäkning, lösning av linjära ekvationer system). För att kunna göra det, förutsätter man att de bildade faserna har uteslutande en katalogiserad sammansättning och optiska egenskaper. Erhållna värden (läge och relativ intensitet hos linjerna) utvärderas i princip på samma sätt som när man beräknar andelar av enskilda (genom oxidhalt) definierade faser vid en rationell analys. Vissa grundämnen tillåtes för att begränsa antalet möjliga tolkningar. Metoden skiljer sig från "förfinad kantlängd" genom att man inte kan räkna fram okända (odefinierade) faser. För korrekt bestämning av fasmängder (kvantitativ analys) behövs kalibrering genom definierad tillsats av den jämförda fasen. Detta kunde inte utföras.

Proven innehöll 75 g kalk, 100 g kaolinit och ca 35 g vatten samt var ånghärdade vid olika tider vid 90 gr C.

Det primära syftet med multifasanalysen var kvantitativ bedömning, vilket var svår att göra i Lund. Enligt prof. Per-Erik Werner som utförde undersökningen i Stockholm, "gäller generellt att diffraktogrammen innehåller många linjer, många överlappningar och därför inte lätt kan tolkas resp. kan feltolkas med avseende på skalfaktor mindre än 0,3. Skalfaktorerna kan inte utan vidare användas som kvantitativa mått."

Enligt tabell 5.5 är det främst silikater som bildar den nya produkten (tobermorit). Enligt Lea, 1970, är tobermorit C_5S_6H , 14 Å en naturmineral och därmed väldefinierad. Det man i samband med hydratiserad p-cement ofta kallar för tobermorit är "ill-crystallised tobermorit or tobermorit gel" och förekommer i många varianter så som 14; 12,6; 11,3; 10; eller 9,3 Å tobermoriter.

Kubiska faser (granater) har inte hittats vid undersökningen i Stockholm. Om det bildas kubiska faser (hydrogranat) har de skalfaktor mindre än 0,3. Man bör poängtera att vid multifasanalys förutsätts definierade optiska egenskaper hos mineralerna. Med utgång från egenskaperna bestäms fasens mängd. Enligt undersökningen i Lund varierade sammansättningen hos granaten med härdningstiden och låg mittemellan de naturliga mineralerna. Mer och mer silikat resp. karbonat tillkom, dvs hydrogranaten var föränderlig och passade dåligt in i de fasta ramar multifasanalys bygger på.

Tabell 5.5. Genom multifasanalys kvantitativt bestämda faser beroende av hanteringsbetingelser. 75% kalk och 32% vatten tillsatt till 100% kaolin.

FÖRVARING	TRYCKHALL- FASTHET	SÄKRA FASER	SKALFAKTOR	OSÄKRA FASER
Normal hårdad	3 MPa	Portlandit CH Kaolinit AS2H	0,773 0,404	Tobermorit, C2S2H2 (NaAlSiO4)
1d 90°C	23 MPa	Portlandit CH Kaolinit AS2H Tobermorit C5S6H	0,723 0,476 0,358	(C3S2H2;C3ASH4) (NaAlSiO4)
87d 90°C sedan 50d vatten	44 MPa	Kalcit CaCO3 Kaolinit	0,570 0,493	Tobermorit gammaC2S;C3S2H2
87d 90°C sedan 50d i K2CO3 lösning	41 MPa	Kalcit Kaolinit Tobermorit	0,649 0,327 0,326	gammaC2S;C3S2H2

Tabell 5.6. Skalfaktor för kaolinit beroende av härdningstid vid 90°C

0 d	1 d	87 d	87 d + 50 d i Na2CO3 lösning
0,404	0,476	0,493	0,327
3 MPa	23 MPa	45 MPa	41 MPa

5.4.3 Teknisk tolkning av röntgendiffraktometri

Utom de dominerande faserna - kaolinit, kalcit och portlandit, dvs råvarorna - har en mindre mängd nya faser konstaterats. De identifierades som kubisk - granat - och hexagonal - tobermorit. Uppskattningsvis har det förbrukats mycket mer kalk än vad som motsvarar de nya fasernas mängd. En förklaring kan vara att det som vanligen diagnosticeras som C3AH6 egentligen är C3AH.CaCO3 så som Turiziani (Barta, 1961) påpekade. Det förekommer mycket varierande uppgifter i litteraturen. Oftast talas det om komplex eller fasta lösningar och därmed är en säker tolkning utesluten (vidare i avsnitt 8.3).

5.4.3.1 Kaolinit

Modry och Borovec 1969, undersökte kaolinitens sedimentation i kloridlösningar (Li, Na, Ca och Mg). De konstaterar att det vid sedimentationen bildas olika strukturer beroende av jonarten som adsorberas på partikelytan. Det uppnås olika slags textur som följd av partikelorienteringen, dvs

- * porositeten ändras mellan 40-44% och porstorleken mellan 700 - 1200 Å
- * röntgendiffraktogrammet ändras

Bästa orienteringen uppnås med Li, sedan Na, Ca och sämst Mg. Arbetet ovan nämns eftersom råvaran tydligen tack vare dess skivform orienteras redan vid sedimentationen så, att skivorna blir parallella med varandra och bildar skiktstruktur och skikttextur.

Enligt den förfinade kantlängdsberäkningen utförd på LTH kan man inte entydigt konstatera en systematisk förändring av kaolinitens struktur. Möjligen går kantlängderna mot lägre värden, vilket kan betyda en sorts sammandragning. Enligt multifasanalysen ökar kaolinitens skalfaktor med härdningstiden. Översatt till "röntgenspråk" betyder det att mera kaolinit "syns".

Detta betyder att det antingen finns verkligen mera kaolinit, vilket är mycket osannolikt (eftersom man startade med praktiskt taget ren kaolinit) eller att kaoliniten har blivit bättre koordinerad resp. bildar större "korn". I kombination med SEM-bilderna som tyder på "att större, vaxliknande skikt bildades" kan man med gott samvete påstå att det förefaller vara sannolikt att kaolinit bildar större skivor.

De lägre hydrotermala villkoren vid TD-härdning är tydligen för milda för att åstadkomma en radikal förändring av kaolinitens struktur dvs en omplacering av Si eller Algrupperna. Villkoren räcker dock tydligen för att kaoliniten skall antingen

- * flytta på sig och bilda större plattor när de minsta (som låg i vägen) har transporterats bort till nya ställen, eller
- * uppnå större ordning t ex genom rotation av plattor så att de hamnar kant i kant, eller
- * skapa nya bindningar och substitutioner som inte förändrar strukturen tillräckligt för att de optiska egenskaper skall förändras. Förändringarna är då lokala utan markanta omflyttningar av främst syreatomerna som är störst och bestämmer avstånden i strukturen.

5.4.3.2 Kalcit

Från bilaga 1 framgår att tillsats av kalk medför minskad mobilitet hos kaolinitslammet. Detta händer redan vid normala temperaturer. Det framgår dessutom från bilagan att OH- förbrukas och att Ca++ kompenserar laddningarna. Någon regelbunden placering av Ca++ mellan skikten i plattorna har inte kunnat bekräftas genom röntgen, däremot har stora mängder kalcit konstaterats, tydligen lättbildad vid hanteringen (kontamination).

För att undvika karbonatisering härdades provkropparna i hermetiskt tillslutna burkar. En del provkroppar kokades och förvarades i vatten. Trots att man vid försöken strävade efter att undvika karbonatisering, innehåller de långtidsånghärdade proven mycket kalcit. Denna karbonatisering måste ha skett snabbt, främst under hantering av provkropparna efter härdningen. Man skall kanske tillägga att röntgen avläser endast ytan hos kristallerna och att "mycket kalcit" kan betyda att ytan hos kristallerna är karbonatiserad. Då spelar kristallernas storlek en inte oväsentlig roll (se viddare avsnitt 8.3).

Strukturen hos TD-härdad kaolin är vid stor förstoring annorlunda än hos karbonatiserad kalk (utan lera). Moorehed, 1986, som undersökte karbonatisering hos kalkpasta visar med SEM tydliga korta flingor som ser ut som råvaran (kaolin) före TD-härdningen.

5.5 Kalorimetri

Reaktionsvärme uppmättes med hjälp av TAM (Thermo activity monitor) på

avdelningen för termokemi, Kemicentrum vid LTH. Ett nypressat prov innehållande proportionellt 100 g kaolin, 50 g kalk och 27 g vatten (standardblandning) placerades krossat till småbitar i en ampull (ovanpå en mutter liggande på botten). På ampullens botten placerades en vattendroppe för att bidra till mättad ånga i den skruvtillslutna ampullen. Ampullen placerades i en kalorimeter vid konstant temperatur på ca 80 gr C (77,1). Temperaturen var för en rutinemässig undersökning av termiska reaktioner ovanligt hög. Kalorimetern gick sönder efter 8,5 dygn. Även utslagen från mätningen av differensen mellan ampullen med provet och en liknande ampull (med likadan mutter på botten) och 100 ml vatten var ovanligt höga. Det skulle ha varit lämpligare att använda kalkgröt som referens i stället för vatten. Då kunde man ha kompenserat för eventuella tillskott från kalksäckningsreaktionen av CaO-rester. Differensen registrerades genom en skrivare.

Reaktionen gav energiöverskott och maximum redan efter ca 40 minuter. Utvärderingen av resultaten ger till hands att reaktionen var exoterm under hela 8,5 dygn. Förloppet motsvarar ungefär hållfasthetsutvecklingen fast omvänt och tidsförsskjutet. Vid härdning under ungefär samma betingelser blev provkropparna vattenresistenta efter ca 2 timmar (uppkörningen var dock något långsammare). Ovannämnda slutsatser är de enda man kan dra från försöket. Grov utvärdering av diagrammet gav att det sammanlagt avges ca 70 J per gram torrt pulver under de 8,5 dygnen vid ca 80 gr C. Siffervärdet är värdelöst, eftersom provningen utfördes som förförsök och skalfaktorer m.m. är diskutabla. Värdet kan jämföras med karbonatisering av luftkalk då ca 1 KJ/g luftkalk frigörs (Moorehead, 1986) resp med kalksläckning då ca 1,2 KJ/g CaO frigörs (Hägg, 1963).

Slutsatsen är att alla aktuella reaktioner är exoterma, inklusive karbonatisering i byggnadsverket. Provkropparna (blocken) är i början av sin historia varmare än omgivningen och fukten vandrar ut - trots att provet eventuellt "står i mättad ånga". Många observationer (och misslyckanden) tydde på detta faktum långt innan kalorimetrin utfördes.

5.6 Autoklavering

För att kunna kontrollera litteraturuppgifterna (Hässler, 1984, Brosch och Ney, 1980) och de egna hypoteserna om strukturen provade Hässler tre små serier. Serierna innehöll endast kaolin, kalk och vatten. Provningsmetoderna är publicerade i Hässler, 1985. Små avvikelser gjordes mot metoderna i Brosch och Ney (bl a uppkörning 1,25 h, autoklaveringstid 5 h vid 205 gr C) och mot metoderna i detta arbete (bl a vattenlagring efter härdningen, våta hållfastheter, masonit som mellanlägg vid tryckhållfasthetsprovning). Siffervärden på draghållfastheten är diskutabla eftersom en indirekt metod användes på KTH (spräckdrag på borrade prov). Den planerade direktdragprovningen på LTH kunde inte utföras eftersom utrustningen var för tillfället sönder.

R-serien innehöll 75 % kalktillsats och var härdad vid 90 gr C under 60 dygn. Anledningen var att "sådana fanns på lager". Eftersom serierna innehöll olika kalktillsatser kan deras struktur (porositet) jämföras endast på ett mycket ungefär.

HT (Hässler Torr) och HG (Hässler Grön) innehöll 50 % kalktillsats (standardblandning). HT var direkt efter formningen uttorkad vid 90 gr C med avsikt att stoppa reaktionerna. HG packades efter formningen i plastfolier och var alltså fuktiga under postgången och fram till autoklaveringen efter någon vecka.

Slutresultaten återges i sin helhet nedan.

Kommentarer:

Fuktig förlagring ger negativa effekter. 4 av 5 provkroppar i HGserien gick sönder vid vattenlagring efter autoklavering. Detta stämmer med egna erfarenheter då längre (minst ett dygn) fuktig förlagring vid 20 gr C medförde att stora serier "gick åt skogen". Hypotetiskt kan detta förklaras genom att de reaktioner som äger rum vid 20 gr C ger metafaser (C4AH13 identifierades genom röntgen) vilka vid vidare omvandling leder till s k konvertering (nackdelaktig strukturomvandling) så som hos Al-cement.

Enligt litteraturuppgifterna och enligt förväntningarna vidare analyserade som "polymeriseringshypotesen" antas att vid jämförelse med TD-härdning ger autoklavering

- * högre draghållfastheter (Hässler, 1984)
- * lägre densitet och större porositet (Brosch och Ney)
- * högre kompaktdensiteter (Midgley och Midgley, 1975 mellan raderna)
- * tveksam vattenresistens som borde undersökas (Hässler, 1984)

Skrymdensiteten:

R, ånghärdade under 100°C	1,63 - 1,66 ton/m ³
HT och HG, torkade icke härdade	1,50 - 1,53 ton/m ³
HT och HG, ånghärdade vid 205°C, 5 h	1,50 ton/m ³

Kompaktdensiteten:

R [35,36], ånghärdade under 100°C	1,97, 2,02 ton/m ³
HT [1+2], torkade icke härdade	2,58 ton/m ³
HT [3,6], ånghärdade vid 205°C, 5 h	2,33, 2,46 ton/m ³
HG [5], ånghärdad vid 205°C, 5 h	2,43 ton/m ³

Portal:

R [35,36], ånghärdade under 100°C	0,22, 0,21
HT [1,2], torkade icke härdade	0,72, 0,70
HT [3,6], ånghärdade vid 205°C, 5 h	0,56, 0,64
HG [5], ånghärdad vid 205°C, 5 h	0,62

Tryckhållfasthet:

R [35], ånghärdad under 100°C	32,5 MPa
HT [1,2], torkade icke härdade	10,5, 13,3 MPa
HT [6], ånghärdad vid 205°C, 5 h	19,9 MPa (ej mellanlägg)

Draghållfasthet:

R [34,36,37], ånghärdade under 100°C	3,2, 4,4, 5,6 MPa
HT [3,4,7], ånghärdade vid 205°C, 5 h	7,3, 8,4, 6,2 MPa
HG [5], ånghärdad vid 205°C, 5 h	6,8 MPa

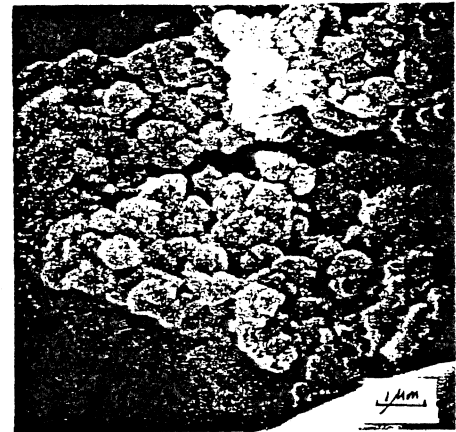
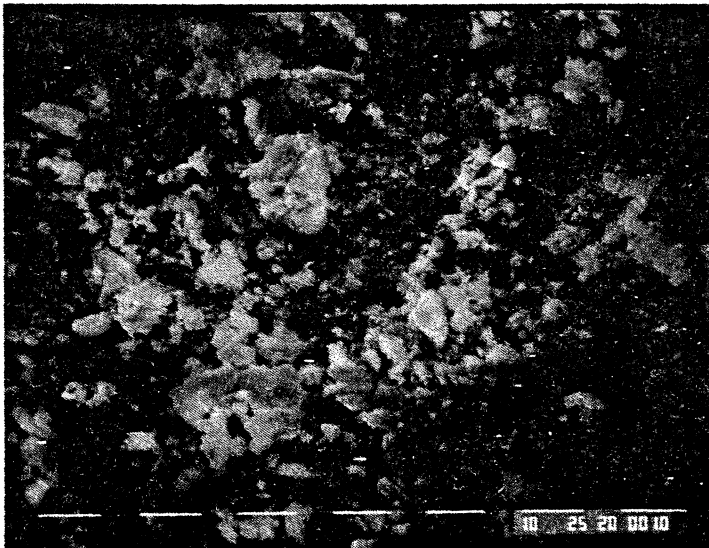


FIG 5
Electron micrograph of a portion
of the carbonate cement



FIG 4
Electron micrograph of a lime
compact after carbonation

Fig. 4 shows the fracture surface of the compact after carbonation. It is clear that the carbonate has been formed in the larger pores of the compact and has become closely packed around the glass spheres, apparently filling the pores completely. The impressions of some of the spheres that have been pulled away during the fracture show just how closely the new formed carbonate has become associated with the spherical aggregates. A further enlargement of this carbonate cement is shown in Fig. 5. This photograph shows that the crystal size generally tends to be below $1\mu\text{m}$.

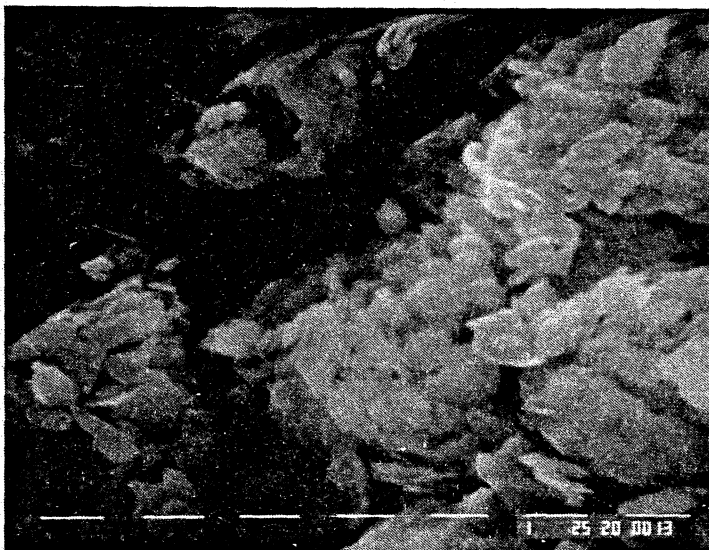


Fig 5.1a. Komprimerad kaolinit med kalk utan härdning. Flingor koagulerade till små klumpar. Första siffran på bilden anger skalan - längd av markerade sträcka 1 resp 10 mikrometer.

Fig 5.1b. Strukturbild hos karbonatiserad luftkalk (Moorehead, 1986).

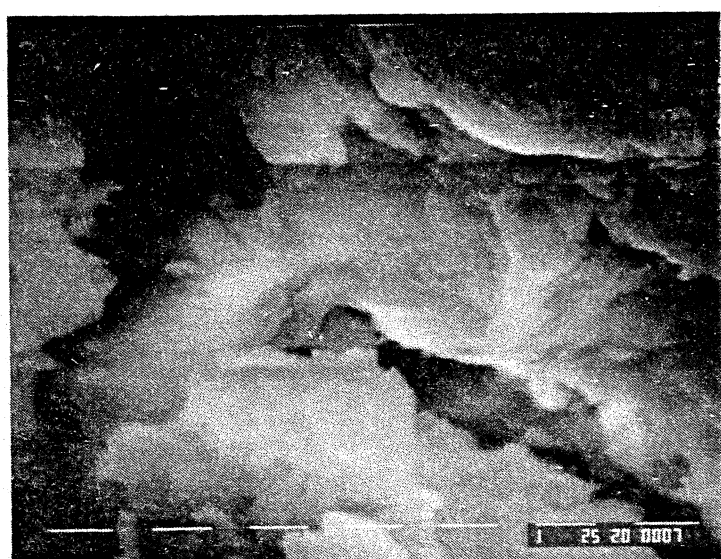
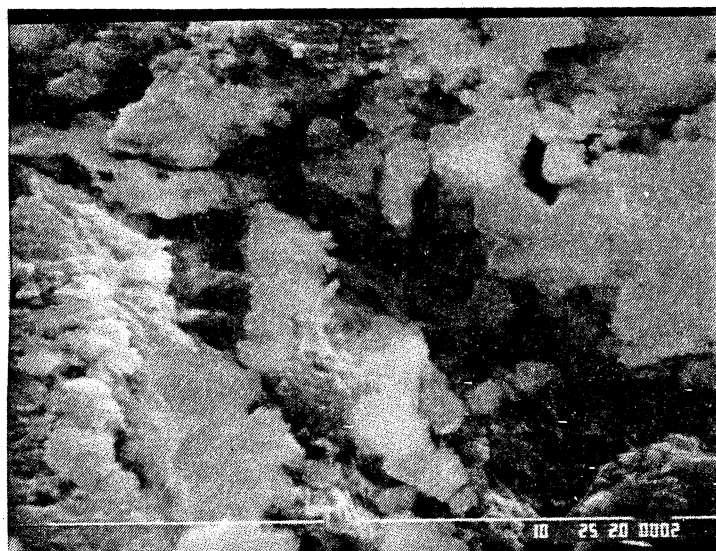
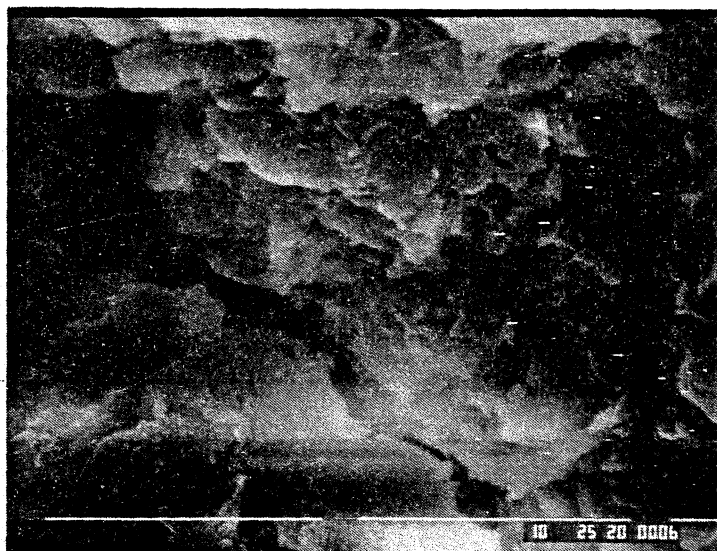
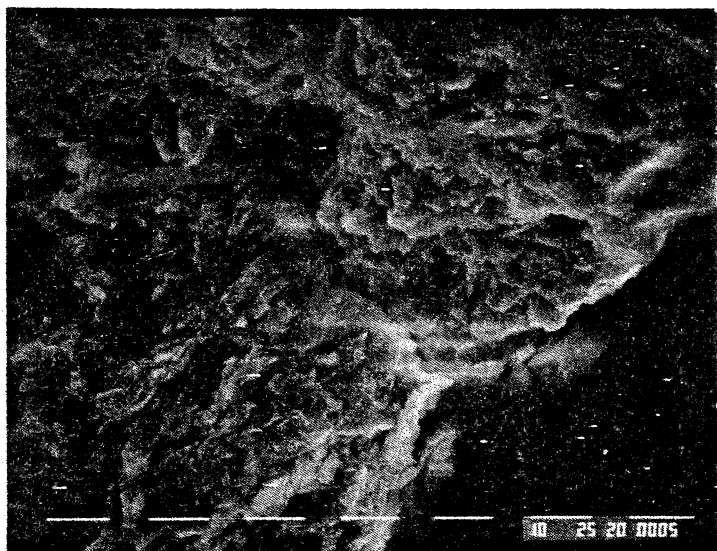


Fig 5.2 Strukturen av kaolin vid 50% kalktillsats, efter 11 dygns härdning vid 90 gr C. T.v. bildserie i olika skalor kring en brottspricka.

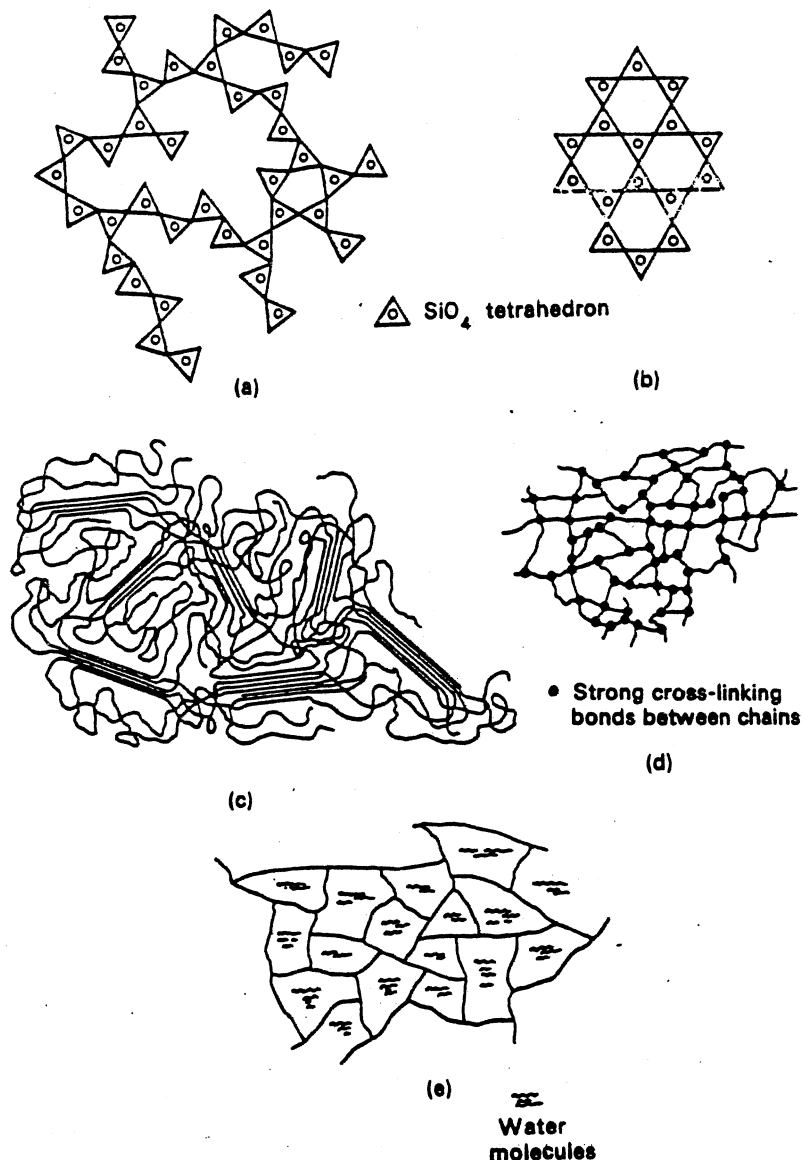


Figure 2.13 Schematic structures of some covalent materials: (a) vitreous silica (glass); (b) crystalline silica; (c) thermoplastic polymer showing crystalline regions (spherulites); (d) thermosetting polymer; (e) gel – by comparison with (d), the links between the chains are weak and easily broken.

Strukturmodeller hos några kovalenta material: a) silika i glas; b) kristalliserad silika (kvarts); c) termoplaster då kristallina områden förekommer; d) hårdplaster; e) gel – vid jämförelse med (d) är bindningarna mellan kedjorna svaga och lätta att bryta upp. (Ur J.M. Illstone, J.M. Dinwoodie, A.A. Smith, 1979, Concrete, Timber and Metals, the nature and behaviour of structural materials, (Van Norstrand Reinhold Comp.), Ney York). "Covalently bonded compounds normally have molecules that are electronically complete in themselves; their bulk strength is then dependent on physical entanglement (if they are long-chain compounds such as polymers) and van der Waals bonds. The larger and more complex the molecules, the greater are the opportunities for these forms of linkage;"

6 STRUKTUR OCH KEMISK REAKTIVITET

TD-härdning av kaolin går inte att placera enbart inom kemi eller fysik. Den specifika fysikaliska aspekten återspeglas i strukturen och därmed i de mekaniska egenskaperna. Förklaringarna nedan inriktade på "processskedet" är dock hämtade mer från kemin än från fysiken. Nedan beskrivs i var sitt avsnitt tre skilda aspekter: 1) reaktivitet, 2) reaktioner och 3) stabilitet (irreversibilitet).

Uppgifter i förenklad form från större delen av den klassiska byggnadsmateriallitteraturen talar angående silikater om:

1) Reaktiviteten med kalk hos kaolin och lermineraler överhuvudtaget är (utan kalcinering) inte tillräcklig. Detta gäller vid vanliga temperaturer och vanliga konsistenser (gjutning). Ovanligt höga vattenhalter behövs ofta vid användning av puzzolaner. Puzzolaner måste ha stor reaktionsyta och vid gjutning krävs mera vatten för samma konsistens.

2) I byggnadstekniska sammanhang förekommer följande typer av kemiska reaktioner :

- * smältning, sintring - vid klinker och tegeltillverkning,
- * hydratation då vatten ab- och adsorberas. Stor inre yta bildas och stor täthet antas. Som exempel kan ges cementhydratation.

Förhöjda reaktionstemperaturer har i allmänhet negativ inverkan på egenskaperna hos hydratationsprodukten. Värme har positiv inverkan i samband med puzzolaner, men uttorkning riskeras. Puzzolaner betraktas oftast som en billig ersättning för p-cement. Kunskapen om reaktioner i samband med puzzolaner anses vara otillräcklig. Kunskapen om reaktioner vid autoklavering av kalksandsten och lättbetong är förhållandevis ny och "annorlunda".

- * karbonatisering av luftkalk, då man får låga hållfastheter och bindningen inte är hydraulisk.

3) Stabiliteten behandlas inte särskilt ofta i litteraturen.

- * Högt pH-värde behövs för att säkerställa stabiliteten hos C-S-H. Vad som ev. händer när pH-värdet sjunker efter karbonatiseringen eller p g a försurningen av miljön, beror på strukturens täthet.

- * Aluminater är ett nödvändigt ont som finns i råvaran för cementtillverkning - lera. Aluminater ger för snabba reaktioner med kalk och vid reaktionen utvecklas för mycket värme. Dessutom ger aluminaterna instabila produkter och då särskilt med sulfater (cementbacill).

- * Senare utvecklad Al-cement väckte och svek många förhoppningar. Den är dyr. F n används Al-cement i Sverige endast som eldfast material i t ex ugnar.

- * Granater är stora, täta och runda kristaller som ger en struktur med låg hållfasthet.

När man så småningom vill uttala sig om beständighet, får man vara försiktig med opposition mot klassisk, beprovad kunskap. Därför undviks dispyter och i stället redovisas indicier, observationer och litteraturuppgifter blandade med kommentarer. Tyngdpunkten läggs på sådan information som kan ligga till grund för framtida praktiska konsekvenser. Mycket är hypoteser och spekulationer. Hypoteserna kontrollerades dock genom många småförsök. Bara en bråkdel av experimenten rapporteras.

Kommentarerna är ett resultat av dialoger med en cementkemist (Olle Pettersson), en strukturkemist (Kenny Ståhl), en bergsingenjör (Birgitta Hässler) samt en geolog (Stellan Ahlin), alla intresserade av processkedet. Min grundutbildning omfattar byggnadsmaterialproduktion. Mycket av följande är egna tolkningar samt tankegångar lånade från litteraturen "without permission".

Olle Pettersson, som varit verksam inom cementproduktion under hela sitt yrkesverksamma liv, agerade under projektets gång den sunda men vänliga skeptikern. Han stod för bedömningen av rimligheten i de kemiska resonemangen ("det får du svårt att bevisa"), vilket var mycket positivt. Jag vill uttrycka ett speciellt tack för många kemilektioner. Hans med tiden modifierade resonemang är svåra att placera i texten på annat sätt än i sin helhet (bilaga 1).

6.1 Likheter mellan snöflingor och TD-härdad lera.

Reaktivitet är i byggnadstekniska sammanhang ett meningslöst begrepp om det inte relateras till villkoren för reaktionen samt den struktur man vill uppnå.

För att förstå kinetiken, de lokala processerna, de nedan beskrivna reaktionerna samt den bildade strukturen, bör man föreställa sig snö. Många snöflingor, hoppressade och "ångade" med ånga som är något varmare än fryspunkten, kan ge en bild av den beskrivna strukturen. Snöflingorna smälter ihop i kontaktställena om man inte överdriver processen och förstör hela strukturen. Avsikten är inte att omvandla snön till en samling av små korn (hagel) eller till en isklump.

Liknelsen är på många sätt adekvat med agglomererad lera. Den struktur som bildas kan bestå av skivkristaller. Att pressa ihop snöflingor kan jämföras med att pressa ihop lerskivor. I stället för att åstadkomma smältning vid kontaktställena och foga ihop snöflingorna, höjer man reaktionstemperaturen och låter lerskivorna "reagera ihop".

Både snö och is är vattenkristaller. Den första i skivform, den senare i form av tredimensionella kristaller. Den ena bildas direkt ur vattenfas den andra genom kondensation av ånga, då luft är transportmedium och utfyllnad. Att så skilda egenskaper åstadkoms beror på annorlunda process vid olika koncentrationer och med olika kinetiker, i det ena fallet med god tillgång på substans (vatten), i det andra med dålig tillgång (vattenånga). Hagel bildas också av ånga, fast de termodynamiska villkoren är annorlunda än då det bildas stora sammanhängande kristaller, typ isflak. Man kan säga att is kan jämföras med sten, hopfrost hagel kan jämföras med småkristaller (så som troligtvis efter autoklivering av kalklera) och hoppressade (och något hoppsmälta) snöflingor kan jämföras med TD-härdad lera.

Redan de gamla eskimåerna byggde hus av snö. Att bygga hela hus av is skulle inte bara betydligt försämrade värmeisoleringsförmågan, väggarna skulle dessutom lätt spricka eftersom isen är för spröd.

Att utan hänsyn till tillkommande villkor förutsätta ett integrerbart, slutet system och därav dra slutsatsen att snö är ett beständigt byggnadsmaterial, vore inte helt på sin plats. (Man byggde och bygger hus av soltorkad lera. Det finns tusenåriga byggnader bevarade....).

Även om man inom forskningen vinner mycket på att betrakta is resp. snöflingor som slutna (beräkningsbara) system måste man ändå acceptera

förändringar utifrån för att kunna tolka resultaten. Annars saknar forskningen pragmatisk betydelse. För att kunna göra en prognos bör man bygga upp en hypotes om tillkommande villkor som exempelvis klimat. Man öppnar systemet och baserar sin hypotes på 1) sannolikhet, 2) egna erfarenheter om de yttre villkorens förändring, 3) på sin teoretiska utbildning och 4) på egna, kulturbetingade referensramar. Man går ifrån det slutna systemet och börjar leva sig in i andra människors villkor.

Betydelsen av lokala processer och termodynamik exemplifieras ytterliggare genom att "man åker skridskor på den lilla vattenmängden som bildas när isen p g a friktionen m m mycket lokalt smälter under mycket kort tid". På samma sätt som om man hänger en lagom stor vikt i en metalltråd på en isbalk i sträng kyla då passerar tråden tvärs över balken och balken förblir hel. Spåren efter tråden fryser ihop igen.

6.2 Liknelse mellan puzzolaner och TD-härdad kaolin

Enligt Ghost, 1983 (Searle's avsnitt) "leror och lerskiffrar som sådana klassificeras inte som aktiva tillsatser för cementtillverkning, eftersom lermineralerna sänker hållfastheten. Detta oaktat det faktum att sönderdelning av mineraler hänförbar till kalkattack 1) leder till bildande av hydratiserade faser liknande de från inkoherenta, stelnade pyroklastika (m a o: glasfasrika vulkaniska askor) 2) har reaktionskinetik med kalk samt binder kalkmängder jämförbara med de som inte omvandlats till lera (non argillized counterparts) m a o naturpuzzolaner och vulkanisk tuff."...

"Användning av bränd lera vid produktionen av blandcement var mera intressant i det förflutna - i relation till andra marknadssituationer. Idag då å ena sidan energibehovet till bränning av leran medför ökade energikostnader och återupplivandet av koleldade kraftverk å andra sidan medför ökande tillgång av tillsatser (flygaska) då kostnader för malning uteblir blir bränd lera mindre och mindre attraktiv vid jämförelse med andra aktiva produkter."

Med puzzolanreaktioner menas hydratation och reaktioner vid normaltemperatur (20 gr C) minst 28 dygn, samt mycket vatten. Kalcinering (bränning av lera vid ca 500 gr C) höjer oftast lerans kemiska reaktivitet med kalk, eftersom kristallstrukturen hos leran bryts upp. Vissa källor menar att leran omvandlas till enskilda oxider. Man avser bildandet av C-S-H och partiellt som svällande geler - vatten adsorberas. TD-härdning har vissa likheter med puzzolanreaktioner. Samma grundämnen kan ingå. Skillnaderna ligger i :

- * kinetiken; vid TD-härdning är råvaran vid normala villkor "lågaktiv" och "svårlöslig", då man menar silikater, men aktiv med kalk då man menar aluminater,
- * temperaturen för reaktionerna, då temperatur vid minst 40 gr C är en kvalitét gräns för TD-härdning,
- * de kittande, transporterade produkterna är främst C-A-H. Vid jämförelse med cement får man jämföra med Al-cement och inte med p-cement,
- * hydratationsprodukterna är troligtvis separerade strukturer och inte som hos puzzolaner fasta lösningar av typ C-S-A-H (gehlenithydrat m m),
- * vid TD-härdning avges troligtvis vatten i stället för att förbrukas som vid klassiska puzzolanreaktioner.
- * (den svällande) gelfasen saknas

6.3 Aluminiumhydroxidens reaktivitet med baser

Enligt Hässler, 1985, är lösligheten hos Al_2O_3 beroende av den kemiska miljön och inte så mycket av temperaturen vilket är fallet hos kvarts och kalk. (se fig 6.1, 6.2 och 6.3). I kaolinit anses, trots att det skrivs i oxidform, aluminatskiktet vara i form av Al-hydroxid. (se fig 6.4). $\text{Al}(\text{OH})_3$ kan joniseras genom förlust av väte eller OH-grupper. Den kan då få hypotetiskt mycket skilda laddningar. Som exempel anges Al^{+++} , $\text{Al}_6\text{H}_2\text{O}^{+++}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, resp $(\text{OH})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3^{--}$.

Skillnaderna mellan de olika väte- och syrehalterna i övergångsformerna mellan oxid och hydroxid tycks vara avgörande för reaktiviteten. Mineraler finns som $\text{Al}(\text{OH})_3$, hydrargilit(=gibbsit), mellanformen $\text{AlO}(\text{OH})$ förekommer som alfa $\text{AlO}(\text{OH})$, diaspor (olöslig) och gamma $\text{AlO}(\text{OH})$, bömit. Al_2O_3 fås genom bränning (kalcinering) av mellanformerna från bauxit.

Enligt Hägg, 1963, löses nyutfälld $\text{Al}(\text{OH})_3$ lätt av både syror och baser och visar härigenom sina amfotera egenskaper. Lösligheten har minimum vid pH-värde ca 7 då lösligheten är obefintlig (se figur 6.3). "Har gelen "åldrats" och kristalliserat kan uppvärmning och starka reagens fordras för upplösning. Vid tillsats av bas bryts OH- bryggorna (mellan Al i octaedrarna) men ersätts av till vardera brottstycket bundna OH-grupper (dvs. OH- förbrukas vid hydrolysen). Experimenten tyder på att man här som slutstadium får enkärniga (hydroxo-) aluminatjoner $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Man känner inte till denna jons hydratiseringsgrad. Den kan möjligen ha sammansättningen $\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})^-$ så att aluminiumets koordinationsstal fortfarande är sex."

Med koordinationsstal menas här förenklat "så många syreatomer den är bunden med".

Dock anger Hägg i senaste utgåvan att man inte kan bortse från koordinationsstalet 4 hos Al-hydroxid, och att ur basisk lösning utfällda kristaller innehåller anjonen $(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3^{--}$. Diskrepansen mellan koordinationsstalen kan verka som en obetydlig detalj men kan i realiteten fälla en hel teori. (Se vidare om koordinationsstalen, Sersale).

Även de flesta andra litteraturuppgifterna ger en otydlig bild och många motsägelsefulla påståenden om aluminosilikater i allmänhet och om $\text{Al}(\text{OH})_3$ i råvaran i synnerhet. Även kring kalciumaluminater resp kalciumaluminosilikater (avser produkt av reaktionerna) råder många oklarheter. Förklaringen ligger i att många alternativa hypoteser är tänkbara. Aluminater är "både och" - t ex amfotera - dvs de har en dubbelroll. En viss klarhet kan man bibringa genom att titta på polymerkemi.

Sersale (Ghost, 1983) beskriver kemin hos aktiva cementtillsatser. I vissa avsnitt används polymerterminologi. En modell som här kan nyttjas i samband med reaktiviteten och stabiliteten hos Al_2O_3 har för masugnslagg lanserats av Zachariasen (se figur 6.6). Enligt modellen består (slagg)strukturen av oordnade polyedrar med både lågt koordinationsstal (tetraedrar eller trianglar) bundna vid hörnen och av polyedrar med högre koordinationsstal (6 och 8). Element som kan bilda polyedrar med lågt koordinationsstal kan bilda ett nätverk (network formers). Denna benägenhet har främst att göra med jonradie och jonladdning. Den underlättar sammanbindningen vid hörnen så att en syreatom blir gemensam för två tetraedrar. Element som har förmåga att bilda polyedrar med högre koordinationsstal (6 och 8) är nätverkmodifierare (network modifiers). Närvaro av sådana polyedrar i de

oordnade och kontinuerliga sekvenserna av polyedrar medför variation av konfigurationer (antalet tvärbindingar) och variation av konformationer (vinklar mellan "formers") - m a o: strukturdeffekter. Modifierare depolymeriserar sekvenserna och bryter i första hand högenergibindningarna.

Enheten SiO_4 framställs som tetraeder i figur 6.7. SiO_4 --- är en monomer och nätverkbildare. Al kan ge både nätverkbildare som AlO_4 i tetraedrar, koordinationaltal 4, och nätverkmodifierare som AlO_6 i oktaedrar, koordinationaltal 6. Aluminium har en dubbelroll som bildare och modifierare och gör slaggen mera reaktiv. Den Al-haltiga slaggens högre reaktivitet kan tillskrivas depolymeriseringsverkan av Al^{+++} och lågenergibindningen hos Al-O koordinerat i tetraedrar i kontrast till bindingar Si-O likaledes koordinerade i tetraedrar."

En fri omtolkning från slagg till kaolinit ger att eftersom Al-hydroxidens koordinationaltal är 6 (oktaedrar) i Al-skiktet, (se oktaedrar i figur 6.5) kan Al-skiktet betraktas som depolymeriserbart. Si-skiktet anses ha lägre koordinationaltal (se tetraedrar i figur 6.5)

Man kan inte direkt koppla koordinationaltal 6 till en hexagonal struktur. Intrycket är ändå att koordinationaltalet 6 och hexagonal struktur är fördelaktiga för råvarans reaktivitet. För den bildade strukturens stabilitet är däremot koordinationaltalet 4 och kubisk- struktur högstsabnnolikt fördelaktiga. Från Al-cement är många hexagonala fasen kända som metafasen och den kubiska fasen (hydrogranat) anses vara stabil.

6.4 Kaolinitens reaktivitet med kalk

Enligt Brosch och Ney, 1980, ändras kinetiken hos reaktionen med kalk beroende på om råvaran är bauxit eller kaolinit dvs beroende på formen hos Al-hydroxiden. Snabbast förutsätts gibbsit-bauxit ($\text{Al}(\text{OH})_3$, hydrargilit) reagera, dubbla reaktionstider förutsätts för bömit (gamma- AlOOH , dehydratiserad hydroxid), 6-dubbell reaktionstid förutsätts med Al-skiktet från kaolinit (då det "saknas" både O och OH jämfört med $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Brosch och Ney, 1980, undersökte i sina halvskaleförsök mineralogiskt förenklad laterit så som bauxit och kvarts, samt utelämnade kaolinit. Förenklingen ifrågasätts eftersom reaktivitet hos tvådimensionella kristaller är annorlunda än hos tredimensionella, vilket Brosch och Ney själva konstaterar mellan raderna, och eftersom kaoliniten verkar ge autokatalys, dvs själv styr eller förstärker tendenser hos den nybildade substansen att bilda tvådimensionella skiktmineral. De SEM-bilder de publicerade visar en helt annan strukturbild. Kaoliniten tycks ha uppfört sig "fel" och inte enligt deras egna förväntningar.

Aard och Wissner, 1977, redogör för försöken med vattensuspensioner av bl a fältspat med kalk resp. kaolinit med kalk vid 90, 39 och 20 gr C under 250 dygn med avsikt att kartlägga reaktionsförlopp vid s k alkali-kiselreaktioner. Syftet var då att undersöka urlakning av alkalier bundna i t ex ballast (fältspatkorn) genom något som påminner om jonbyte - urlakning. Efter långa tider bildas C_4AHn , fria alkalier (från fältspat) alkalisilikater och hydrogranater. Vid 90 gr C bildas silikatbärande hydrogranat- typ (2,8 Å). C_4AHn och alkalier frigörs även vid reaktionen kaolin-kalk (då 0,03 vikt%). C_4AHn kan sedan om saltlösningar tillkommer reagera vidare och svälla vilket orsakar sprängning. Sprängningsverkan är ökad vid alkalikiselreaktion. Arbetet kan vara relevant även i samband med detta projekt - alkaliernas närvaro, även om de är "bundna",

är önskad eftersom de med tiden kan frigöras genom en sorts jonbyte.

Denk et al, 1979, undersökte kaolinitens upplösning under mycket drastiska villkor med syfte att utveckla en analysmetod. De kalcinerade vid 900 resp 1200 gr C pulveriserad kaolin med ev. tillsatser (bl a kalcit) för att sedan koka blandningen i ett dygn i 40-50 %-ig Na-lut. Gemensamt för deras försök var att under varierande villkor löses SiO₂ lika effektivt som Al₂O₃. Närmast olösliga C-S-H bildas vid kalkens närvaro (trots små mängder av Ca⁺⁺ i lösning) och natriumaluminat stannar i lösning. Som exempel kan nämnas att 70% av både Al₂O₃ och SiO₂ var i lösning i början av processen och att 98% av Al₂O₃ så småningom var i lösning; endast 20% av SiO₂ (C-S-H fälldes ut). Sådana här experiment är grunden till den klassiska uppfattningen att aluminater är lösligare än silikater. Observera de stora vattenmängderna, höga baskoncentrationerna, alkalierna och de höga temperaturerna både vid uppslutning och upplösning i vattenlösning.

Man kan kanske tillägga att om de bytte NaOH mot KOH var den fasta substansen K₂O.Al₂O₃.SiO₂.1-1,5 H₂O och endast 30 - 40 % av oxiderna förblev i lösning. M a o; kalium är "mindre farligt" än natrium, om man är rädd att lösligheten orsakar urlakning och därmed sämre beständighet.

6.5 Andra lermaneralers reaktivitet med baser Ca, Mg m m.

Krönert och Wetzel, 1972, publicerade en omfattande fortsättning på den publikation som var en av källorna till Ringsholt och Hansen. Kemiska reaktioner mellan huvudlermineralerna kaolinit, montmorillonit, illit och baser Ca(OH)₂, Be(OH)₂, Mg(OH)₂, Li(OH)₂ och Ba(OH)₂ undersöktes vid temperaturer 20 - 100 gr C. Med lermaneralerna reagerade endast kalken eftersom de andra baserna gav låga pH-värden resp låg löslighet. Utan malning och vid måttliga temperaturer (20 - 40 gr C) bildas C₄AH₁₃ och tobermoritliknande faser. Vid högre temperaturer bildas även granatfaser, identifierade som C₃AH₆. Under och efter malning bildas (redan efter kort tid) C₂ASH₈ (gehlenithydrat) vilken ofta förekommer som hydrationsprodukt i puzzolancement. Slutsatsen är att alla huvudlermineraler reagerar med kalk och enligt egna undersökningar även med alkalihydroxider.

6.6 Vilken reaktionstyp

Generellt får man reservera sig mot att bra löslighet eller stor reaktionsyta skulle vara garanti för hög reaktivitet resp fördelaktiga egenskaper hos slutprodukten. Puzzolanreaktioner kräver god löslighet, höga koncentrationer och stor yta; andra typer av reaktioner gör inte det. Små avstånd och låg halt av vatten kan vara styrande faktorer. Temperaturen kan också vara en styrande faktor - jämför värmehärdning av hårdplaster.

På en del håll börjar uttrycket oorganiska polymerer bli vedertaget även i samband med cementkemi som exempelvis hos Carraher, 1986. Han anger nästan alla i det här projektet aktuella mineraler så som bömit, kalcit, kaolinit, granater, gibbsit, halloysit, kaolinit, mica, montmorillonit, muskovit, zeoliter, kvarts m m som oorganiska polymerer.

Enligt Ray, 1978, består den hårdnade portlandcementpastan av grovt räknat 70% C-S-H, 20% kristallin CH och 10 % av en ohydratiserad mängd av CS och en mindre mängd aluminater, ferriter, kalciumoxid m m. Färdighärdnad cementpasta har - anser han - en glasstruktur. De fasta bindningarna bildar ett skelett (vilket ibland kallas för stödskelett resp. styv gel). Själv säger han att draghållfastheten är mycket mindre

än vad man skulle förvänta sig av en sådan struktur.

Troligtvis kan man generellt påstå att tredimensionella kristaller är lösligare än tvådimensionella. Tvådimensionella kräver dessutom mindre formningsenergi. I arbeten knutna till Institutionen för mineralberedning, KTH, (CoBo) förekommer påståenden att ytan hos de flesta tredimensionella mineraler löses upp i vatten resp luckras upp och därmed blir mera reaktiv, vilket särskilt gäller nymalt material. Den plana ytan hos tvådimensionella kristaller är däremot stabil och löses inte. Det är inte sammansättningen hos lermineraler som ger dem deras speciella karakteristika, utan det faktum att de är uppbyggda av stabila skikt av storlek 7 - 30 Å. (Lidström 1968, hänvisning till Eirich, 1960).

Även följande arbeten motsäger uppfattningarna i den klassiska litteraturen och ger paradoxala uppgifter:

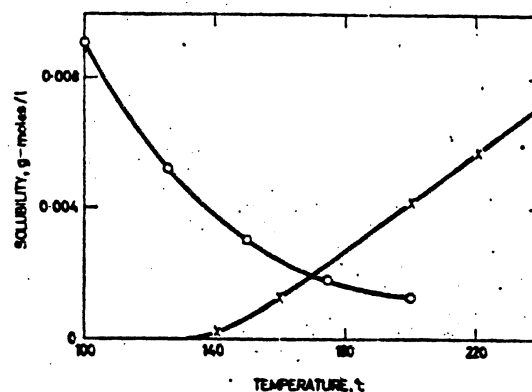
* Ibrahim, 1976, ref. till Budnikov et al som lär ha visat att olika leror så som kaolinit, halloysit och montmorillonit vid låg fuktighet reagerar villigt med kalk och ger relativt höga hållfastheter om de pressas samt autoklaveras vid 3 - 8 atm. Om samma leror i stället var kalcinerade (dvs aktiverades och gjordes om till "lättlösliga") vid 1000 gr C och sedan behandlades på samma sätt, blev hållfastheten lägre.

* Forsberg, 1973, nämner försök utförda av Roy och Osborn vilka syntetiserade kaolinit från samfällda Al_2O_3 - och SiO_2 -geler i stökiometriskt förhållande. Reaktionstiden var 11 dygn vid 155 gr C. Däremot gav försök med reaktiv gamma- Al_2O_3 och silikagel, bägge med partikelstorlekar mindre än 0,2 mikron, (bägge med stor yta och förväntad god löslighet) inga reaktionsprodukter vid hydrotermala syntesförsök.

* Bosman et al, 1973, resp. Zhdanov, 1971 och andra källor, beskriver principer för zeolitsyntes. Kaolin är en vanligt förekommande råvara för zeolitsyntes vid industriell framställning. Trots att man överför kaolin till högreaktiva, lättlösliga m m alkalisilikater resp alkalialuminater är kinetiken hos reaktionerna besvärlig. Vid polykondensationen är inte lösligheten problematisk. Det är dehydrering, autokatalys eller komplexbildande reagens som är nyckelorden.

Problemet behandlas mera "filosofiskt" av Prigogine (Nobelpristagare i kemi) och Stengers, 1985, vilka understryker termodynamikens allmän-teoretiska betydelse. De pekar ut många fakta som inte kan tolkas med utgångspunkt från den mekaniska omvärldsupfattningen dvs från statik eller dynamik (jämvikter, krafter, integrerbara system m m). De kan däremot förklaras genom förändringar, förskjutningar, tillkommande villkor m m.

Fig 6.1: Löslichkeit hos kalk och silika i vatten (Ur Ringsholt, 1976)



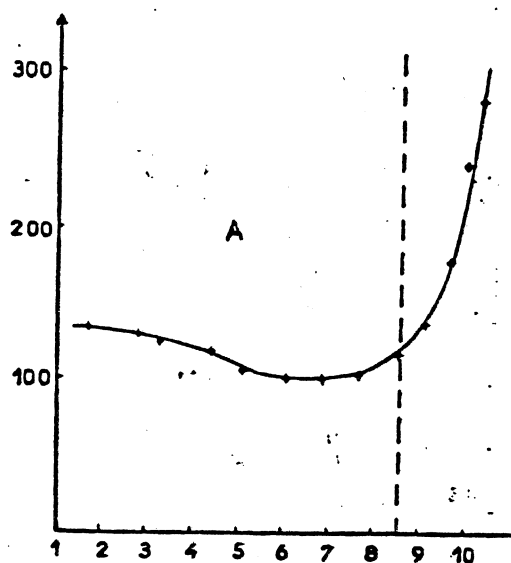
Solubility of silica and calcium hydroxide in water
 x — quartz (Kennedy, G. C., *Econ. geol.*, 1950, 45, 639)
 o — Ca(OH)₂ (International Critical Tables, published by McGraw-Hill)

(Moorehead, 1965)

Fig 6.2: Enl. ekvation på s. 5
 framräknade löslighet hos kvarts.
 (Lidström, 1968)

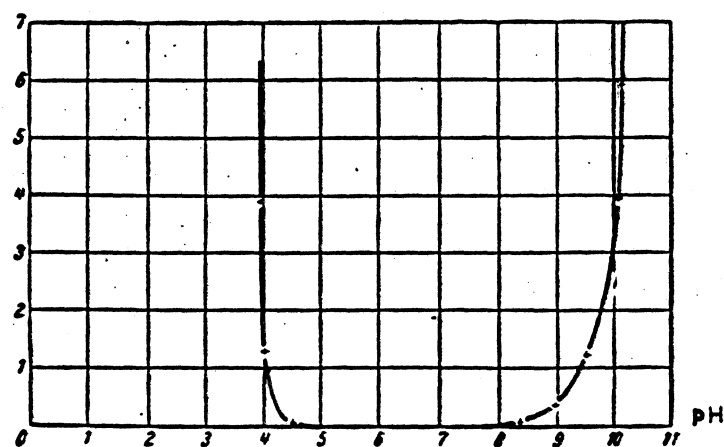
Partikelstorlek A μm		Beräknad löslighet mg/l (ppm)
oändlig	oändlig	7
10.000	1	7
1.000	0,1	8
100	0,01	15
50	0,005	32
30	0,003	87
25	0,0025	145

Solubility, SiO₂
 mg/l



B

Solubility, Al₂O₃
 mmoles

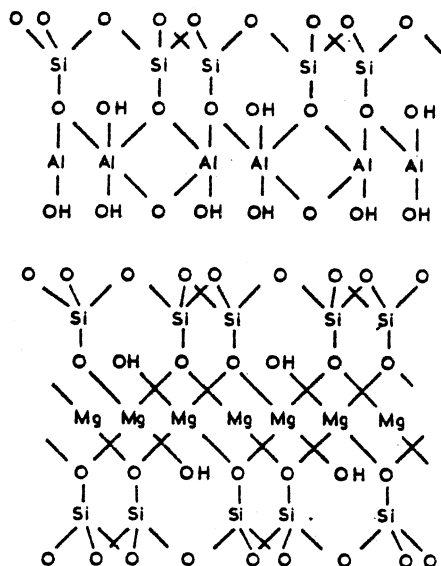


Solubility of aluminium hydroxide gel as a function of pH. (Correns).

Solubility of amorphous silica as a function of pH. (Siffert) A. Unprotolysed silica
 B. Protolysed silica.

Fig 6.3: Löslichkeit hos amorf silika (t.v.) resp Al(OH)₃ (t.h.) i
 beroende av pH-värde. (Ur Lidström, 1968)

INORGANIC POLYMERS



Single-sided (kaolinite) and double-sided (vermiculite) layer silicate structures.

Fig 6.4: Ur Ray, 1978

LAYER LATTICE STRUCTURES.

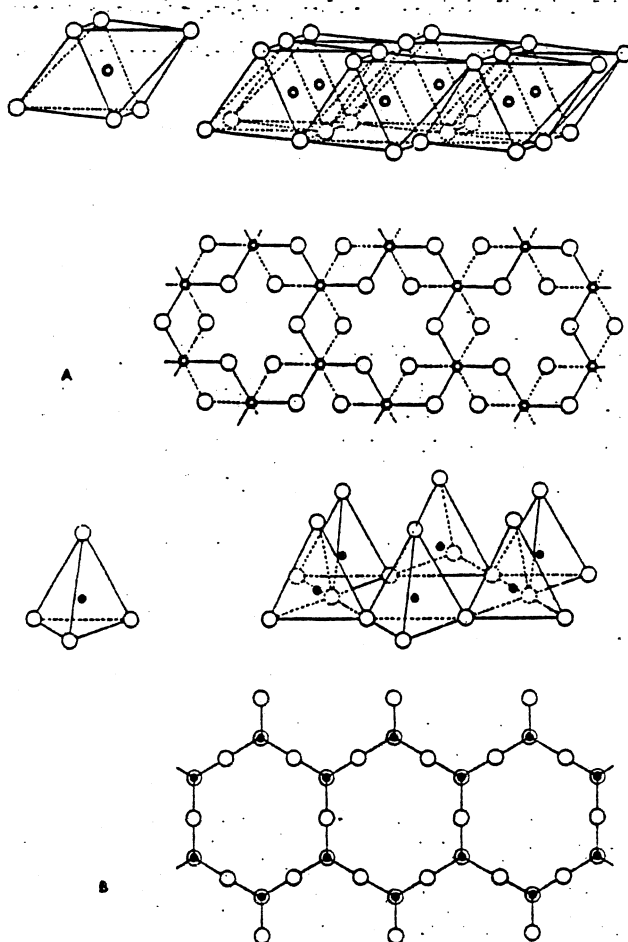
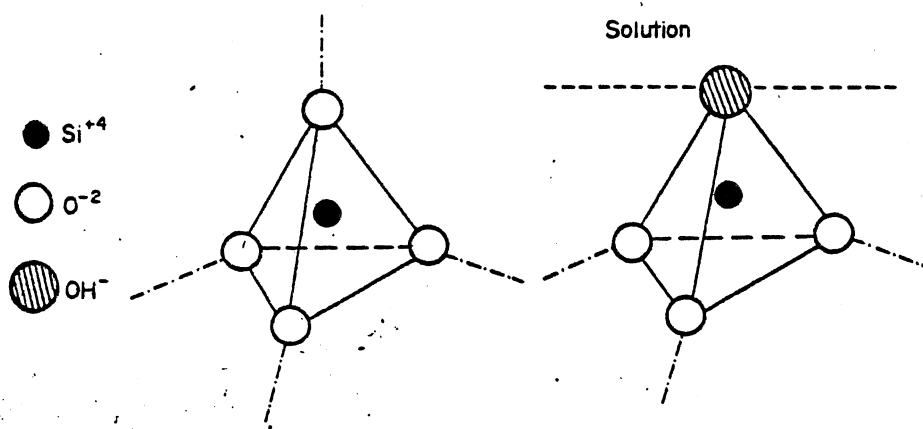


FIG. III.14. THE STRUCTURE OF A KAOLIN LAYER
(A) The gibbsite unit showing an octahedral $\text{Al}(\text{OH})_3$ unit and the planar construction from side and top elevations;
(B) the silica plane showing a tetrahedral unit and the planar construction from side and top projections.

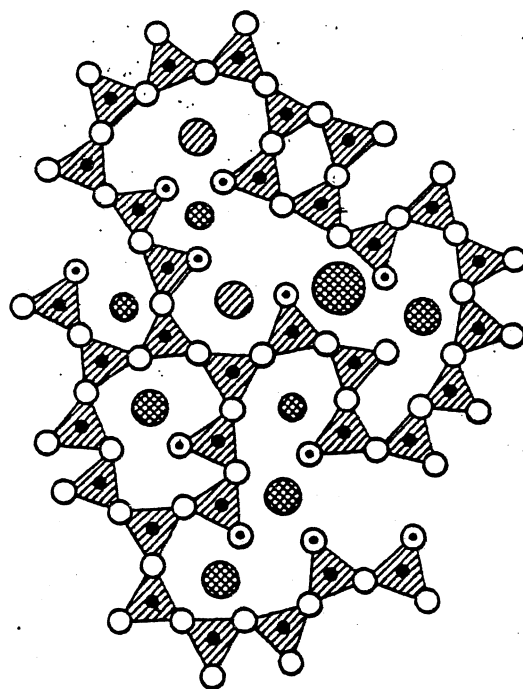
Fig 6.5: Ur Searle och Grimshaw, 1960.



Schematic representation of a SiO_2 unit inside the structure (left) and on the external surface

Fig 6.7: SiO_2 -tetraeder inne i en kristall, resp. på ytan (Ur Ghost, 1983)

Aspects of the Chemistry of Additions



- Network-forming ion
- ◐ Network-modifying ion
- Bridging oxygen ion
- ⊙ Non-bridging oxygen ion

Zachariasen's three-dimensional network representing glassy state [37].

Fig 6.8: Glas-struktur hos masugnslagg (ur Ghost, 1983).

7 STRUKTUR OCH REAKTIONER

Att kaolinit kan reagera med kalk och andra starka baser analyserades i föregående kapitel. I detta kapitel analyseras de hypotetiska reaktionerna noggrannare.

Kaolinitens reaktion med kalk är vid TD-härdning troligtvis stokastisk med en o stegvis. Sannolikheten för små, lokala processer och jämviktsförskjutningar ökar vid stora ytor och små avstånd. Sannolikheten för en komplett reaktion (stökiometriskt, resp. hela korn samtidigt) borde inte vara stor. Reversibilitet resp. irreversibilitet avgör utfallet i stort.

Ett vardagligt exempel på en sådan process är snabbtorkning av virke kontra långsam torkning. Summan av småförändringar är inte den samma som vid en snabb, stor förändring då materialet gärna spricker. Reversibiliteten spelar en avgörande roll.

Som mera relevant exempel kan nämnas att C-A-H har en annan sammansättning och form vid temperaturer över ca 40 gr C än vid normaltemperatur. Under 40 gr C bildas hexagonala skivor och över 40 gr C bildas kubisk struktur, hydrogranat. Detta bekräftades t ex av Breval 1976, som undersökte C₃A som råvara. Kristallaggregat (sammanväxter) av C₃AH₆ hittade hon endast vid temperaturer nära kokpunkten. Reaktion vid högre temperatur och låga vattenhalter kan i det här fallet inte ersättas med reaktion vid lägre temperatur och längre tid. Det påpekas här att "normalt" ger lägre temperaturer och höga vattenhalter stora kristaller (se vidare citatet Kenny Ståhl). Hydrogranater bildas vid högre temperaturer men har ändå normalt en tendens att bli "för stora".

7.1 Strukturer före och efter reaktionerna

Enligt uppgifter från röntgendiffraktometri både inom det här projektet, och i viss mån även enligt litteraturen, bildas det vid reaktion med kalk:

- * hexagonala strukturer, tobermorit
- * kubiska strukturer, granater
- * mer av i röntgen synligt kaolinit

Överfört till en plan (skivstruktur) är kubisk struktur en kvadrat, hexagonal struktur en sluten sexkant med katjonerna (Al resp Si) i hörnen. Katjonseckant förekommer i kaolinitstrukturen både i Si- och Al-skikten.

Att det skulle vara uteslutande Al eller uteslutande Si som deltar i den nya strukturen är inte sannolikt. Substitutioner av tetraederna är allmänt accepterade. Al tycks dock dominera i kubisk struktur och Si i hexagonal om kalk varit aktivatorn i reaktionsprodukterna.

Med natriumhydroxid resp. natriumkarbonat bildas det en blandning av sexkanter och kvadrater i rymdstruktur, sodalit resp hydrosodalit. Endast ursprungliga Si, Al, O och OH element ingår i den nya strukturen, fast de är i nya positioner (se figur 7.1 och 7.2). Na⁺ endast balanserar laddningarna och sitter utanpå. Den kan bytas ut utan att strukturen skulle behöva förändras. I en sådan struktur befinner sig vatten som sk zeolitvatten. Vattenhalten kan variera inom vida gränser utan att strukturen skulle behöva röra sig.

7.1.1 Hypotes om varför det bildas kontinuerliga skikt och inte runda korn

Enligt SEM-bilderna är den synliga strukturen skivformad - inga kristaller som skulle likna de i övrigt publiceradde runda korn syns på SEM-bilderna. Strukturen är vax-, papier maché- resp. skifferlikande.

"Den kemiska aktiviteten är mycket högre i "kanten av plattan", än på den jämna ytan. Om t ex en partikel av något slag kan välja "fritt" så rör den sig helst, genom diffusion, till kanytan, för att där fortsätta uppbyggnad av lerpartikeln. Även en procentuellt ringa andel av en ny fas ger då en ökning av hållfastheten genom att hoppkittning uppkommer. Denna hoppkittning liknar den som uppkommer genom kapillärt vatten, och bör ge en hållfasthet i nivå med torr lera." (Ahlin, opublicerat)

"Kristalltillväxten brukar indelas i nukleering och egentlig tillväxt. Nukleeringen gynnas av höga utgångskoncentrationer och nukleiprodukter (kolloidala partiklar, kristallhorn etc). Tillväxten stimuleras av t ex fortsatt höga koncentrationer, långa tider, låga temperaturer, stora vattenmängder i förhållande till mängden fast material samt god omröring. Tillväxtstimulerande faktorer bör enligt ovanstående mikrokristallina modell undvikas." (Ståhl, opublicerat). Med mikrokristallin struktur avses här avsaknad av stora granatkristaller vilka anses ge struktur med låga hållfastheter.

7.1.2 Hypotetisk följd vid strukturuppbyggnaden

1. Kalken löses successivt upp i vattnet dissocierad till Ca^{++} och 2 OH^- samtidigt i lösning. Det slutliga pH-värde uppmättes efter lång reaktionstid till ca 11.

2. Ca^{++} byts mot 2 H^+ på en del ställen på kaolinitytan. 2 OH^- med 2 H^+ ger två vattenmolekyler och inga dubbelskikt, som skulle hindra partiklarnas närmande. Ca^{++} är då adsorberad på ytan, främst då på de avbrutna kanterna. Att Ca^{++} tränger in mellan kaolinitskikten kan förutsättas, dock har detta inte bekräftats.

3. De minsta kornen, ursprungliga eller avspjälkade, löses upp, sönderfrätta i den alkalina miljön. Partiklarna av kolloidstorlek kan förflyttas. Så länge Al och Si är i rätt proportion till varandra bidrar omflyttningen till att utöka de stora skikten samt till att koordinera dem. Konsekvensen blir att "mer i röntgen synlig" kaolinit bildas genom koordination.

4. Al-skiktet i de medelstora kornen löses upp långsamt. Upplöst $-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ ger tillsammans med kalk hydrogranatstruktur.

5. De medelstora Si-skikten går troligtvis inte i lösning och förflyttas därmed inte. Genom att Al-skikten urlakas är passagen mellan resterna av Si-skikten fri. Lokalt kan med kalken bildas en hexagonal struktur - tobermorit. Inslag av små (5 % nämns) rester från Al-skikten ger namnet Al-substituerad tobermorit.

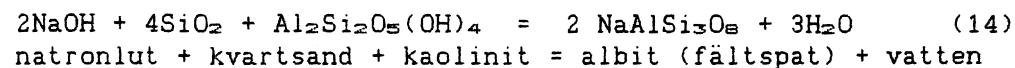
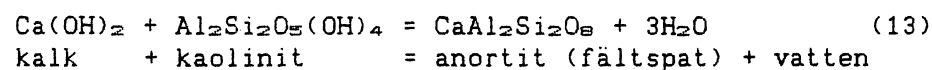
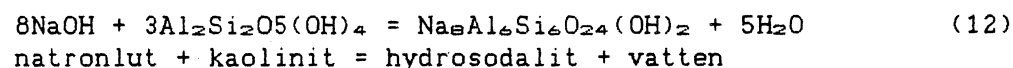
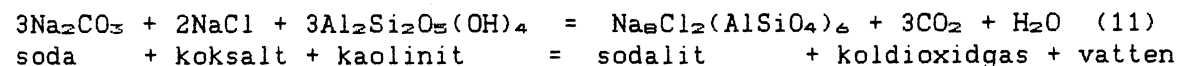
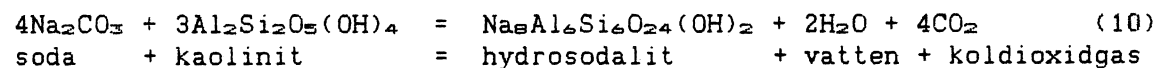
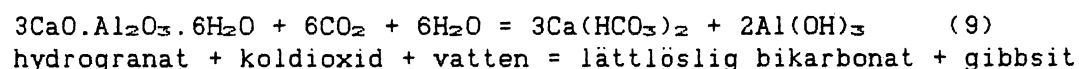
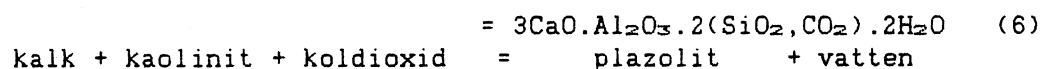
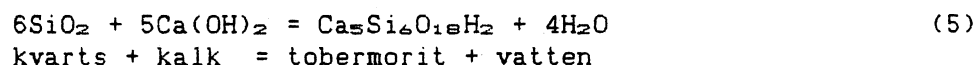
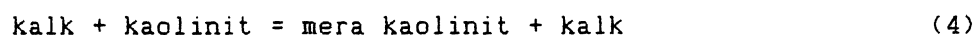
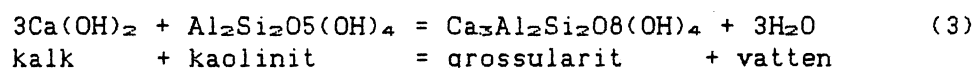
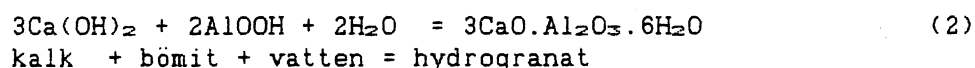
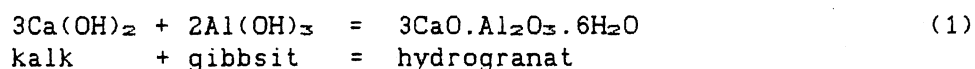
6. Efter att nybildning av kaolinit stoppats och bildande av hydrogranat resp. tobermorit startat kommer endast små mängder av $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ut i lösning. Dessa $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ belägger granatstrukturen och de enskilda granatkristallernas tillväxt avstannar. Genom röntgen konstateras ökande SiO_2 i hydrogranat fasen. Samma verkan som SiO_2 får även CO_2 i måttliga mängder. Detta diskuteras vidare i kapitel 8.

7. De största kornen, med de längsta skikten, omvandlas inte och agerar "makromolekyler", dvs agerar endast nuklei och byggs ut med materialet från kalk och från de minsta och de medelstora kornen.

7.2 Alternativa reaktioner

I följande beskrivs några av de alternativa kemiska reaktionerna vid TD-härdning av kaolin. Stökiometriskt är det nonsensekvationer. En kvantitativ bestämning har aldrig gjorts och tydligen är svårutförbar. Resultat från ansatser till kvantitativ analys anges i strukturanalysen.

Alla reaktionsprodukter är oorganiska polymerer enligt listan i Carraher, 1986. Vatten förbrukas endast i ekvation 2. I de flesta fallen blir vatten reaktionens produkt. Reaktionerna bör betraktas som början och slutet på en kedja av reaktioner. Reaktionerna 13 och 14 är nog riktigt nonsens, fast stora likheter mellan sodalit och fältspatstruktur finns. Även fältspat har en viss jonbytarförmåga liksom zeoliter fast endast i basisk miljö (Aardt och Wissner, 1977).



Problemetets kärna:

Ekvation 9 finns inte i någon av referenserna men indikeras ändå från litteraturuppgifterna. Ekvation 9 är en pessimistisk tolkning av resultaten i hela det här publicerade projektet. Experimenten tyder på att trots CO₂-överskott under långa tider och trots uppmätt sänkning av pH-värdet till under 9 (fenolftaleinprov "vit") skedde inga drastiska förändringar. Variant av reaktion 9 måste vara minst lika "farlig", om inte farligare, för p-cement.

"Om verkligen granat eller hydrogranat finns, tyder detta på att systemet kaolinit-kalciumhydroxid är "surare" än portlandcementsystemet, som ju förutsätter kalciumhydroxid som bottenkropp för att vara stabilt. Det är inte nödvändigt att granat-hydrogranat är känslig för karbonatisering" (Olle Petersom, opublicerat).

7.3 Polymerisering

Begrepp "kristallisation m.m. är inte funktionella om man avser större inslag av kovalenta bindningar ("svårlöslig struktur"). Kovalenta bindningar är typiska för polymerer och därför införs här begrepp främst enligt Billmeyer Jr. F. W., 1971, Plastteknisk ordlista, 1958 och Davidovits, 1979. Följande text består av valda citat blandade med kommentarer. De flesta citaten är från en lärobok i organisk kemi (Billmeyer) i fri översättning och tolkning.

Den största delen av terminologin avser egentligen endimensionella kedjor som kan jämföras med spaghetti eller hoppkopplade tågagnar. Här menas dock skivor bestående av nät. Övergång från endimensionell till två- eller tredimensionell terminologi berörs vid beskrivning av polyfunktionell stegvis reaktion - avsnitt 7.9 - och exemplifieras vid sodalitreaktion.

7.3.1 Initieringsperiod

Monomer är en bit av en -O-Si-O- kedja resp en bit av en -O-Al-O- kedja som är rymdkoordinerade. SiO₄- resp Al(OH)₄-tetraedrar (nätbildare) kan betraktas som hypotetiska joner med adekvat antal laddningar. För att kunna låssgöra tetraedrarna från de slutna kedjorna (näten) i kaoliniten måste kedjorna brytas.

Som redan angetts i föregående kapitel kan det konstrueras en hel följd av olika jontyper från Al-hydroxid beroende på antal O-atomer eller OH-grupper som avspjälkas resp kopplas på. Det troliga är att två tetraedrar i basisk lösning förblir sammankopplade som 2- anjon med formel (OH)₃Al-O-Al(OH)₃ -- och kan med Ca++ ge ett jonpar med starka inslag av kovalent bindning - vilket är typiskt för polymerer. Hypotetiskt kan även antas existens av en ortosialat jon ((OH)₃Si-O-Al(OH)₃)- (Davidovits, 1979).

Beträffande -O-Si-O- fås från litteraturen intrycket att de inte heller skall betraktas som enskilda tetraedrar utan som kedjesekvenser. Detta betyder då att sekvenserna dvs partiklarna av kolloidal storlek s k flerkärniga komplex totalt sett har en förhållandevis liten, oplacerad laddning, och därmed egenskaper av svag dipol. En komplett SiO₄---tetraeder är inte dipol eftersom syremolekylerna är helt regelbundet placerade.

Retardator är den substans som kan reagera med radikalen och forma en produkt som hindrar addition av monomer. Retardation är enkelt sagt

disproportion mellan radikalerna. Typisk retardator är vatten som vid hydrolysen "omgärdar" joner vilket hindrar att jonerna närmar sig varandra. Dehydratisering s k åldring av gelen, måste då väntas ut och det brukar vara besvärande i många sammanhang (t ex zeolitsyntes).

Om retardatorn är mycket effektiv kallas den för inhibitor. För mycket vatten vid reaktionen agerar inhibitor. Det förekommer i litteraturen uppgifter om att reaktioner i aluminatcement vid vct under 0,5 är annorlunda än vid högre vct resp i lösningar (bl a Vail och Wet). Uppgifter om att höga koncentrationer behövs för utfällning av kalciumaluminater förekommer också. Vid de utförda experimenten låg den optimala vattentillsatsen kring 18% av pulvrets vikt. Snabb nedgång av den maximala möjliga hållfastheten erhöles vid annan vattenhalt. Vattenhalten tycks ha en "kemisk" betydelse och inte endast som "packningsgrad".

Längden av initieringsperioden är direkt proportionell till antalet inhibitormolekyler som finns i början, dvs vatten/pulvertalet. Därför är det värt att eftersträva det lägsta möjliga vatten/pulvertalet.

Ett vanlig fall av initiering är effekten av termisk dekomposition - i detta fall upplösning av främst aluminatskiktet i de minsta lerkornen. Under huvudseriens standardvillkor var initieringsperioden ca 2 timmar vid 90 gr C. Efter sådan behandling blev provkropparna vattenresistenta.

7.3.2 Sammanfogning

Hållfasthetstillväxten har under huvudseriens standardvillkor för härdning pågått från ca 2 timmar (uppnådd vattenresistens) fram till mellan 4, 10 och 40 dygn beroende på kalktillsats (25%, 50% och 75%). Det är ovisst om slutet på hållfasthetstillväxten är identiskt med reaktionens slut.

Sammanfogning genom polymerisering kan delas upp i två typer:

- * additionspolymerisering då materialet endast omflyttas till nya positioner (ekv. 1, 2 samt 4 granter och mera kaolinit - nedan)
- * kondensationspolymerisering, då t ex vatten faller ut (ekv. 3, 5, 6 och 8, tobermorit, avslutningar och sodalit enligt nedan).

Kondensationspolymerisering förekommer här endast som följd (verkan, tobermorit, 7.3.2.3) eller avslutning av additionspolymeriseringen (hydrogranater, 7.3.2.2).

Ekvationer 10, 11, och 12 (nedan) betraktas som sampolymerisering i en rymdstruktur dvs som polyfunktionell stegvis reaktion. (Sodalit, zeolit, 7.8)

Additionpolymerisering ("rekristallisation") dominerar reaktionerna vid TD-härdning. Additionspolymerisering är kedjereaktioner, då totalt sett behålles vid bildandet av kedjor samma sammansättning. Additionspolymerer härstammar normalt från kedjereaktioner som inbegriper en sorts aktivt centrum dvs nuklei (hörn och kanter). Typiskt är $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ genom kedjereaktion till $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Det bör återigen påpekas att det vid TD-härdning antas att tvådimensionella kristaller (nät) bildas och inte endimensionella kedjor.

7.3.2.1 Större kaolinitskivor genom koordination - anjonpolymerisering

Tillväxt av kaolinitskikt enligt ekv. 4 skulle kunna ge oändliga skikt

och kan anses vara en produkt av anjon- dvs koordinationspolymerisering. "Koordinationspolymerisering är en typ av jonpolymerisering genom mekanism, inte riktigt bekräftad, då en medlarkomponent, vanligtvis en fast katalysator, medlar mellan monomer och den växande kedjan." (Billmeyer, 1971)

Det låter paradoxalt att en negativt laddad avslutning kan byggas på med en negativt laddad "monomer" då man betraktar monomeren som jon. Men om monomer i stället betraktas som dipol blir det inte svårt att acceptera modellen. De stora skivorna (makromolekyl) kan anses mindre laddade och agera motpol. Annars finns inga alternativa hypoteser och många processer som bevisligen äger rum i naturen (t ex utfällning av silika vid bildandet av sandsten) blir svårförklarliga.

Typiska katalysatorer anges vara alkalimetaller eller baser, (vilket passar utmärkt både på kalk och NaOH). En konventionell metod för initiering av jonkedjor är tillsättande av en negativ jon till råvaran som öppnar en bindning eller en ring och därmed stimulerar tillväxt på en av ändarna. Ju mera basisk jonen är desto bättre tjänar den vid initiering av kedjor. Kontrajonen stannar i närheten och "väntar" som dubbelskikt.

Man bör här upprepa att Modry och Borovec, 1969 i röntgen hittade "mer" dvs bättre orienterad och koordinerad kaolinit redan vid sedimentation om vissa katjoner var närvarande (Na, Ca,...) se avsnitt 5.4.3.1. Att det även då handlade om utbyggnad av skikten är inte sannolikt. Sannolikt är att skikten roterade. Rotationen kan vara värd att studera närmare. Orientering av skiktmineral är ett spännande kunskapsområde som t ex utnyttjas i samband med sk flytande kristaller i våra räknedosor eller digitalur.

7.3.2.2 Hydrogranater - katjonpolymerisering

Hydrogranater bildas genom katjonpolymerisering. Till skillnad från kaolinitillväxt behöver hydrogranater en avslutningsreaktion (kondensation) för att inte bilda hypotetiskt oändliga, stora kristaller. Stora granatkristaller är nackdelaktiga enligt alla publicerade experiment och alla teoretiska resonemang.

Ekvationerna 1 och 2 förutsätter överskott av Al i lösningen - kvoten Al/Si skall vara större än i kaolinit. Man får inte glömma att Al i Al-skiktet har koordinationsstal 6. De svaga syrebindningarna måste brytas och en del syreatomer "lämnas och omplaceras" eftersom koordinationsstalet i hydrogranaten skall bli 4. Al-hydroxid som amfoter (både sur och basisk) kan tänkas ha den här skenbara dubbelrollen - först att ta emot och sedan att avge laddningarna ("katalysator").

Katjonpolymerisering är modellen för hydrogranatreaktion, då Al-hydroxid reagerar med Ca-hydroxid. Ca⁺⁺ är en stark elektronacceptor (mottagare) och kräver en samkatalysator (här svag, Al-hydroxid som vid inledningen agerar elektronacceptor) för att initiera polymeriseringen. (Lewis bas som ger protoner anges som exempel i samband med kolvätepolymerer.)

Snabba förlopp är redan vid låga temperaturer typiska för katjonpolymerisering. Detta stämmer med erfarenheterna att kalcium-aluminat-hydrater bildas förhållandevis snabbt.

I kontrast till radikalpolymerisering inkluderar avslutningsreaktionen aldrig reaktionen mellan två växande kedjor. Ju aktivare en molekyl är som katalysator (Ca och Al baser), desto mindre aktiv är avslutaren (på

engelska terminator) som här antas bestå av SiO_2 resp. CO_2 (svaga syror). Avslutningen inkluderar vanligtvis enmolekylära reaktioner (med CO_2) - en kedja avslutas med dess kontrajon - eller överföringsreaktion (med SiO_2) som lämnar för svaga komponenter för att fortsätta. Avslutningsreaktion medför att varken sammanväxter eller ökad tillväxt äger rum. Granatkornen kan alltså enligt modellen inte bli stora om det finns avslutare (SiO_2 eller CO_2) till hands "på Ca-sidan av kedjan".

I nästa kapitel analyseras betydelsen av att granatkornen inte blir stora för granatfasens beständighet närmare - ekvation 6.

7.3.2.3 Tobermorit - kondensationspolymerisering

Till skillnad från hydratation (ekv. 2) då vatten förbrukas är kondensationspolymerisering en stegreaktion då molekyler sammankopplas under samtidig avspaltning av vatten, eller annat ämne med enkel molekylobyggnad, så som CO_2 (ekv. 10 och 11). De reaktiva grupperna är här Si-skikten som är rester efter Al-skiktets omflyttning till granatfasen.

Strukturenheterna - bestående av kondensationspolymererna - är ofta kopplade med mellanliggande enheter bestående av funktionsgrupper ($-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-$). Tanken är att silikatskiktet inte bryts upp och lokalt kan bilda en hexagonalstruktur med mellanliggande $-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-$.

Eftersom tobermorit inte antas flytta på sig genom lösning är den inte att räkna med som kittande fas. TD skall därför jämföras "kemiskt" med Al-cement och inte med p-cement eller med puzzolancement, då de två sistnämnda antas innehålla fasta lösningar typ C-S-A-H.

Kommentar 1 : Enligt Lea 1970 är "äka" tobermorit den som identifierades genom röntgen vid multyfasanalysen och inte som i tobermoritstrukturer i hydratiserad cementpasta. Dessa är hydrater, dvs två vattenmolekyler substituerar SiO_2 (se 5.4.2).

Kommentar 2 : Tobermorit verkar "försvinna" vid den vanliga karbonatiseringen (se resultat från multifasanalys samt nästa kapitel).

7.4 Sodalit - sampolymerisering

Sampolymerisering är polymerisering där de i en molekyl ingående mererna är av två eller flera olika typer. Vid sodalitbildande sampolymeriseras aluminater och silikater. Sampolymeriserat bestående av förgrenade molekyokedjor vars huvudkedja är uppbyggd av ett slags av merer och vars sidokedjor är uppbyggda av annat slag kallas för ymppolymerisat. Zeolitstrukturen tycks vara resultat av en sådan ympning av Al på Si-kedjorna.

"Ett vanligt sätt att producera segmentpolymerisat av växelvis hoplänkade molekykedjor, i regel oförgrenade, som är olika till sin uppbyggnad, är att starta med en polymer med labil slutgrupp" (Billmeyer). Det är troligt att Na^+ bildar ett labilt slut på kedjesekvenserna innan sekvenserna kopplas ihop. Om man stör reaktionen genom exempelvis torkning, kan sammankopplingen inte äga rum och konsekvensen blir sprickor. (Modell till alkalihydrolys - utvecklas vidare).

Sampolymerisering kan i princip vara :

1) ideal, om bägge radikalerna ger samma preferens till addition av den

ena monomeren till den andra. I det fallet består kedjan av slumpmässigt ordnade monomerer, vars totala antal i kedjan beror på tillgång till och relativ reaktivitet hos monomererna. Förmåga till substitution av SiO_4 mot hypotetisk AlO_4 talar för närmast ideal sampolymerisering.

2) alternerad, där varje radikal föredrar att reagera uteslutande med den andra monomeren. Omlottplaceringen är då regelbunden och oberoende av råvarans sammansättning och tillförsel av resp. monomer. Davidovits anger alternerad zeolitstruktur (se figur 7.1).

Kommentar 1 : NaOH (även Na_2CO_3) bryter upp kedjorna så effektivt att nyplacering uppnås i en zeolitstruktur. Na^+ agerar som en sorts medlare (ger labilt slut) vid en ny hoplänkning av kedjorna ($-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$). Men Na^+ finns inte kvar i zeolitkedjorna. Na^+ kompenserar endast laddningarna och är rörlig. Na^+ går att byta mot andra joner utan att bryta upp den färdiga strukturen vilket är typiskt för zeoliter.

Kommentar 2 : Att sodalit kan bildas redan vid pH ca 12,5 som soda ger kan inte förklaras på annat sätt än genom att Na^+ är medlare. Na^+ är dessutom en för omplacering effektivare medlare än Ca^{++} eftersom pH-värdet (OH^- koncentrationen) spelar en underordnad roll vid "valet" mellan sönderdelning av kaolinit (zeolitreaktion) och uppbyggnad av kaolinit. Man kan åter upprepa att med Ca^{++} (pH 12,5) bildas mer kaolinit (dvs större skivor) resp separerad granatfas och tobermoritfas. Med Na^+ (pH 12,5) bildas zeolit och förbrukas kaolinit.

7.4.1 Polyfunktionell stegvis-reaktion polymerisering

Eftersom en rymdstruktur bildas vid "zeolitreaktionen" kan man inte betrakta reaktionen som fortlöpande på samma sätt som vid kedjebildande. Gelbildandet är då aktuellt som mellanstadium.

Tredimensionella steg-reaktion polymerisationspolymerer bildas från reaktanter med mer än två funktionella grupper per molekyl. Detta kan vara aktuellt eftersom både aluminater och silikater deltar i reaktionen och bägge "sitter i mitten" av en polyeder dvs har minst fyra hörn (funktionella grupper - se figur 6.5) som kan reagera.

Statistisk betraktelse vid tredimensionell polymerisering förutsätter att alla grupper är lika reaktiva, (vilket de i vårt fall troligtvis inte är). Men denna komplikation påverkar inte teorins generella slutsatser.

Strukturen hos sådana polymerer är mera komplex än hos linjära polymerer. Experimentellt kompliceras processen genom gelbildning resp. bildande av oändligt stora polymernät i blandningen.

Gelen blir olöslig i alla "nondegrading" lösningsmedel om reaktionen passerar gelpunkten. Som tidigare nämnts passerar lera vattenlöslighetsstadiumet efter ca 2 timmar vid 90 gr C. Sol (olöst kalk, soda, NaOH , alkalisilikat, alkalialuminat, oreagerade Al-skikt dvs $\text{Al}(\text{OH})_3$) förblir lösliga, och kan extraheras från gelen. Då polymeriseringsprocessen fortsätter efter gelbildningspunkten ökar mängden av gel på bekostnad av sol. Blandningen omvandlas snabbt från viskös vätska till elastiskt material.

7.5 Pyramiderna - Davidovits

Med syfte på strukturens stabilitet, som kommer att behandlas vidare,

var det önskvärt att hitta historiska paralleller till den tilltänkta produktionsprocessen. En möjlighet var att granska Al-cement (kap. 8), en annan att diskutera Davidovits' påstående att Egyptierna byggde pyramiderna - ett av världens sju underverk - av lera genom agglomereringstekniken ungefär så som vi gör betong. Här riktas ett tack till prof.e. Malinowski för hänvisning till Davidovits som litteraturkälla.

Angående pyramiderna påpekar Davidovits, 1983, med utgångspunkt från bl a omtolkning av bevarad ursprunglig litteratur (kontrollerad i för mig tillgänglig litteratur) att:

- * Alla pyramider ligger på en sida av Nilen och den båttransport över Nilen man förutsätter i våra läroböcker är inte sannolik. Pyramiderna ligger på samma sida av Nilen och dessutom inte särskilt långt från "vadi natron", dalen där det finns sodasjöar med höga halter av salter - särskilt då soda (natriumkarbonat). Salttypen är något varierande i det hopkopplade sjösystemet.

- * Sten (kanske syntetiserad) hade egyptierna använt endast till tempel m m och någon tegeltradition finns inte ens i dagens Egypten.

- * Pyramiderna byggdes då man inte hade tillgång till hårda verktyg och tidsmässigt följer en utveckling från små stenar till stora stenar. Var det en mycket arbetskrävande process i början och en "huggningsbesparande" process då det fanns tillgång till bättre verktyg? Det vore inte logiskt. En alternativ förklaring kan dock vara en utveckling av transportmöjligheterna vilka möjliggjorde övergång till större mått. De sista pyramiderna var "slarvigast i massan", men gjorda av mycket stora block. Detta kan tolkas som råvarobrist. Sedan övergick egyptierna till att begrava i grottor - riktigt stenhuggeri.

- * För att få reaktionen att äga rum i det rådande klimatet användes enl. Davidovits "MAFKAT" av blå färg, troligtvis kopparsalt. Många alternativ anges.

Det finns en mängd andra mer eller mindre bevisbara diskrepanser. Många kända namn från tiden för cementkemins vagga var intresserade av pyramider och vaser av kanske syntetiserad keramik.

Som råvara lär ha använts bl.a. silt från Nilen. Enligt den av Davidovits publicerade analysen har silten hög Al_2O_3 -halt. Sodan var från sodasjöarna. Sand, fosfater, i vissa fall snäckskal (kalciumkarbonat) lär ha använts.

Davidovits publicerar även några röntgendiffraktogram från pyramid-beklädnaden. Mycket kalcit konstateras, men enligt hans deduktioner är det inte samma kalcit som från brotten som ligger på motsatt sida av Nilen vilket man vanligtvis anger. Han nämner problem med analyser av kittat material, då kittet utgör en liten andel och ger diffusa reflektioner i och med att det är småkristallint. Jag upplevde samma problem i samband med röntgen diffraktometri.

Hans patent (franskt, tyskt, från USA) bygger tydligen på hydrosodalit (ekv.12) som reaktionens produkt. Hans uppgifter om hållfastheter går inte att tolka. Både den låga tekniska nivån på den patenterade tekniken och de höga kostnaderna den torde medföra (han arbetar med NaOH vid temperaturer över 100 gr C, en sorts reglerad torkning) är anmärkningsvärda. Hans slarviga, dåligt dokumenterade (men logiskt uppbyggda och fantasirika) publikationer är svåra att klassificera som vetenskapliga publikationer i den gängse bemärkelsen. Involverat folk har dock halvradar titlar.

Davidovits erkänner att han inte kan bevisa hur Egyptierna gjorde, men

han förutsätter att man måste ha NaOH med i reaktionen (ekvation 12). NaOH skulle egyptierna ha fått från reaktionen mellan kalk och soda, då kalцит fälls ut. Det förefaller orimligt att egyptierna kunde ha arbetat vid så höga pHvärden och temperaturer reaktionen kräver enligt hans patent.

Enligt Lea som hänvisar till undersökningar utförda vid sekelskiftet använde egyptierna aldrig kalk p g a bränslebrist. På den tiden användes enligt samma källa bränt gips.

Att kaolinit reagerar med soda enligt ekv.10 resp 11 kände Davidovits tydligen inte till. Det frigörs CO₂ vid reaktionerna. Som tyngre än luft skulle gasen förträffligt kunna förvara faraonens kropp o d om den långsamt diffunderade till samt samlades i och fördes neråt genom blindgångarna man hittar i pyramiderna och som anses ha gett faraonens själ "promenadutrymme".

Bildandet av CO₂ skulle även kunna förklara varför inga bostäder byggdes med samma teknologi. Att man inte ens idag kan bränna tegel i Egypten kan dock förklaras med bränslebrist och håller inte som argument för hypotesen.

Om den vid de egna experimenten bildade gasen inte absorberades (reaktionen ägde rum i hermetiskt slutna burkar) "jäste" provkropparna. För att slippa "jäsningen" absorberades den successivt bildade gasen i kalk utspridd på fuktig glasull utanför provkropparna (stor adsorptionsyta och CO₂ "undertryck").

Att det var sodalit som bildades kontrollerades genom röntgendiffraktion. Även vid proportionell tillsats av koksalt - som är annars mycket löslig - blev materialet vattenbeständigt. Detta tyder på att inte bara hydrosodalit kan bildas, utan även "riktig" sodalit. Röntgenanalysen visade dessutom att märkbart mycket kaolinit förbrukades. Hållfastheterna blev under huvudseriernas tillverkningsvillkor och med 10% sodatillsats ca 10 MPa.

Zeoliter har låga densiteter och ger knappast en för byggande intressant struktur utan särskilda åtgärder. Det finns en hel puzzolanteori som baseras på zeolitreaktioner med kalk. Teorin skulle förtjäna ett återkommande i ett annat projekt. Enligt den för beständighet grundläggande hypotesen för här redovisade projekt - att natrium och klorider på lång sikt ger risker för jonbytesurlakning och därmed tveksamma bindningar (avsnitt 8.6) - begränsas användningen av zeoliter till artrit klimat - ökenområden. Det primära syftet med projektet var just undvikande av alla "depolymeriserande" inslag och undvikande av allt "underlättande av reaktionerna".

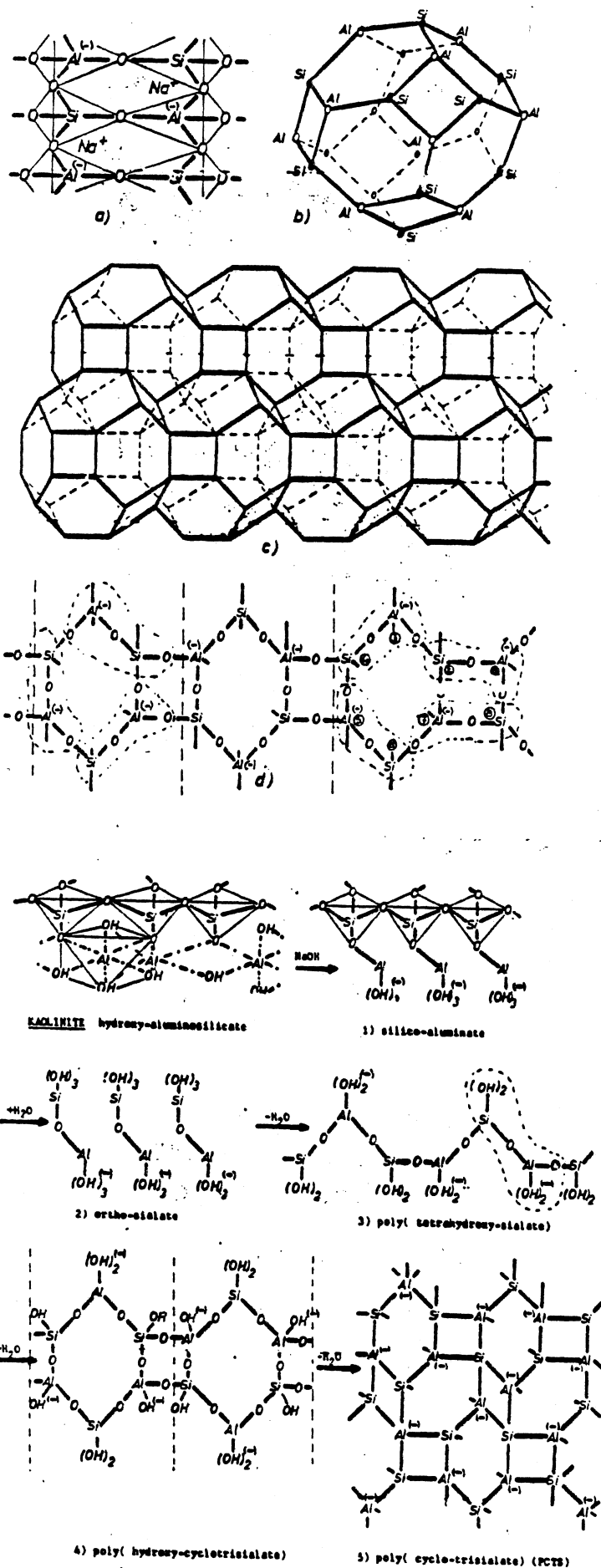


Fig 7.1: Strukturen hos sodalit resp struktureaktion mellan kaolinit och NaOH genom Na-sialat och kedjebildande till "rymdkedjor". Strukturen är ihållig. (Davidovits, 1979)

Sodalit-gruppen.

Mineralerne i denne gruppe er isomorfe og krystalliserer kubisk, $\bar{4}3m$. De forholdsvis store hulrum i strukturen (sml. fig. 134) er ligesom hos f.eks. feldspaterne udfyldt med kationer, men hertil kommer tillige anioner som Cl^- , S^{--} og SO_4^{--} .

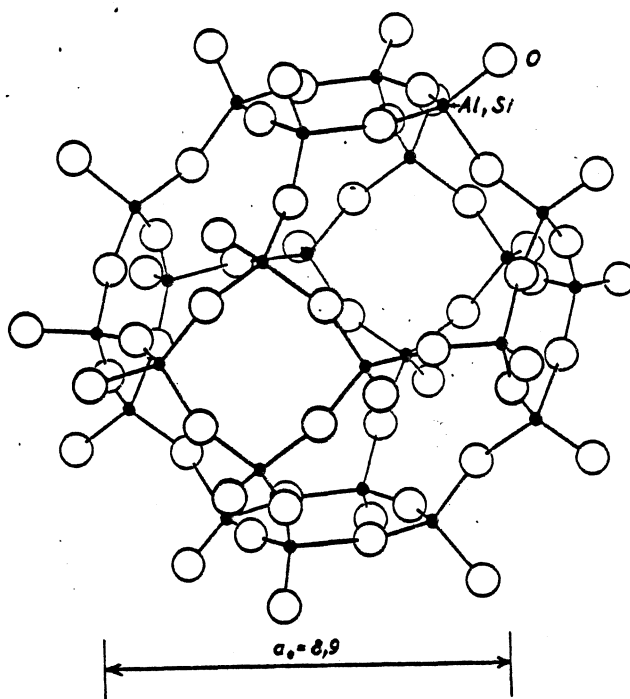


Fig. 134. Sodalit. Opbygningen af et tektosilikat med $(\text{AlSiO}_2)_4$ i enhedscellen.

Ur Noe Nygaard, 1962.

Egyptens pyramider byggdes av betong?

Arkitekt
1987-04
-13

DENVER (AP): Är Egyptens pyramider inte byggda av stenblock som huggits ut ur klippan utan av syntetisk sten, en sorts betong bestående av olika mineraler?

Doktor Joseph Davidovitz heter mannen som för fram den sensationella teorin som, om den skulle visa sig vara sann, i ett slag skulle kullkasta myten om de tusentals slavar som en gång drog de jättelika blocken på plats.

— Vi skulle behöva ta prover på pyramiderna för analys, men de egyptiska myn-

digheterna har hittills vägrat oss detta, sade Davidovitz när han i veckan presenterade sin teori för den amerikanska kemiföreningen.

Skrifter

Davidovitz, som arbetar vid Barry-universitetet i Florida, har kommit fram till sin teori genom att studera gammal-egyptiska skrifter.

— Och i texterna står det ingenting om byggande av ramper, om stenhuggeri eller om några slavar som släpade blocken, sade han.

I en skrift som kallas Famine Stele, beskrivs däremot hur man tillverkar sten eller betong genom att använda flera olika sorters mineraler,

som finns tillgängliga i närheten av pyramidbyggena.

Gudsorder

Enligt hieroglyferna i Famine Stele-skriften fick farao Zoser, som lät bygga den första pyramiden år 2750 före Kristus, instruktioner från en gud om hur den syntetiska stenen skulle tillverkas.

Davidovitz tillade att han anser att Sovjet borde ha använt sig av zeolitisk geopolymert cement, som är en modern version av den gammal-egyptiska cementen, när man byggde in den olycksdrabbade reaktorn i Tjernobyl. Den moderna cement som Sovjet använt sig av kommer inte att vara i mer än 150 år, sade han.

8 STRUKTURENS STABILITET

Brosch och Ney anger otillåten generalisering angående råvaran (avsnitt 2.2 och 3) som skäl till varför det praktiska nyttjandet av den ursprungliga danska idén att hårda lera-kalkblandning uteblev. För att inte begå likartade fel angående hypoteser om härdningsreaktioner och konsekvenserna för reaktionsprodukternas stabilitet, kompletteras begreppet generalisering med avgränsning och stabilitet med manipulerbarhet. Av samma anledning införs här ett axiom: "å ena sidan" (betecknas ES) ... "men å andra sidan" (betecknas AS) och så finns det något "mittemellan", dock inte alltid ett medelvärde (optima eller pessima, vilket betecknas O/P). En skeptisk optimist bör kunna avgränsa villkoren för O/P (optima och pessima). Axiomet är långt ifrån självklart och representerar en av möjliga livsåskådningar. Axiomet är närmast motsatsen till det nyaste nya från USA "THE QUICK FIX".

Detta liksom föregående kapitel, bygger på litteraturdata och på en del experiment gjorda dels för att sammanställa kända fakta och dels för att ge underlag för åtgärder vid konkreta problem. Mycket tyder på att utveckling av ett byggnadsmaterial för Tredje världen på basis av TD-härdning och med bestämd livslängd (beständighet) är möjlig och ett fördelaktigt alternativ för Tredje världen. Ett verkligt bevis på beständighet kan endast historien ge. Regeln är så självklar att varje försök att bevisa den ter sig absurt.

Tron att tekniken utnyttjar naturfenomen måste betraktas som endast ES. Naturen har bara lagar att följa, ingen etik, inget för människan tydligt mål. Naturen begår inga fel. Vittring är varken bra eller dåligt. AS är det uteslutande mänskligt att fela - tolka och använda naturlagarna. Felen kan relateras endast till människan, till hennes mål och insatser (effektivitet) samt till hennes optimering i relation till naturen (förändring eller förstörelse). Naturen kan "säga ifrån" om människan inte följer lagarna. Teknikvärdering ligger övervägande hos människan. Med utgångspunkt från ES och AS finns det möjlighet att komma till O/P. En stabilitetsprognos är följaktligen en värdering. Här markeras reservation mot teknik värderingsfri vetenskap.

Det som skiljer naturvetenskap från teknik är alltså mänskliga ingrepp i naturlagarna. Skillnaden ligger i konstaterande av fakta (naturvetenskap) och manipulation av fakta (teknik). Att manipulera ett fenomen kan betyda att man "trycker på knappen - och ser" eller att man "generaliserar så fort det finns data, bildar en hypotes, skaffar mera data, värderar och justerar hypotesen, ..." dvs återkopplar och samarbetar med naturen med hjälp av sina mänskliga verktyg. Återkoppling och justering är typisk för "den goda" tekniken. Byggnadsbranschen har av flera anledningar en särställning inom tekniken. En byggnad anses ofta utgöra endast ett skal (omslag, förpackning) till själva verksamheten. Man säljer en byggnad innan den har utförts och långtidsegenskaperna är särskilt viktiga eftersom utbytbarhet av enskilda komponenter är många gånger kostsam och besvärlig (exempelvis grundförstärkning av gamla byggnader). Med hänsyn till långtidseffekterna (både faktisk och moralisk åldrande) medför att återkoppling är besvärlig inom byggbranschen - man vet inte vad som har hänt för 50 år sedan resp vad som händer om 50 år. Brister i återkoppling kompenseras inom byggbranschen genom försiktig utveckling - konservatism. Konservativism bör inte ses endast som negativ. De stadsarkitekter som hindrade stadskärnornas upprustning på 60-talet får i dagens läge beröm. Konservativism kan dock inte fungera vid överföring över klimat- och kulturgränser. Återkopplingens betydelse vid export av byggnader

disputerades vid LTH 1984 av L. Reuterswärd.

Som exempel för svårigheter vid överföring över klimatgränser kan anges: "Concrete placed in hot climates often result in some of the poorest quality structures constructed by man" (Concrete in Hot Countries, 1981). Den i vårt klimat relativt välfungerande betongen ger i varmt klimat ofta pessima även om den hanteras av välutbildat fackfolk. Citatet är dramatiskt och relevant eftersom det talar om konsekvenserna av otillåten generalisering. Generalisering kompletterad med avgränsning är en central fråga i samband med stabiliteten.

Analys av hypotetiska fel vid användning av betong kan nyttjas för bedömning av beständigheten hos TD. De flesta klassiska kemifysikresonemangen angående betongbeständigheten hänvisar till strukturens täthet som ett villkor för stabiliteten. Man betraktar strukturen som ett i princip slutet system.

Den vanliga förklaringen till varför betong får dålig kvalitet och därmed beständighet i varma länder var för 20 år sedan att "de där nere är slarvpottor" vilket de från vår synvinkel är. Varför betongen inte får tillräckligt hög kvalitet ens om den gjuts av västerländska firmor beror på att härdningstemperaturen är för hög. För snabba reaktioner äger rum, uttorkning riskeras, reaktionerna störs. Kylning resp gjutning under natten har rekommenderats sedan ca 10 år tillbaka.

Det troliga faktiska problemet är konstruktionens beständighet i sin helhet och behöver inte ha med gjutning att göra utan ovanliga klimatvillkor för oss som "hittade på och kan betong". Klimatvillkoren är vi oftast inte ens medvetna om, under förutsättning att naturen inte ger oss "problem". En konstruktion i torrt klimat är i verkligheten inte ett slutet system. Likaså är betongen inte tät i torrt klimat. T o m en perfekt balk tillverkad i England och härdad i ett år skulle om den transporterades till Saudiarabien - som har råd med det - troligtvis bli mindre beständig där än i England. Orsakerna kan enklast exemplifieras på armerad betong. ES rekommenderar vi tjockare täcksikt och högre betongkvalitet vid "hårdare villkor". Sådana rekommendationer finns även för varma länder. AS påstår de lokala ingenjörerna att man skall ha tunnare täcksikt i det torra och varma klimatet - och kanske sämre betongkvalitet, som de får utan att behöva anstränga sig.

Påståendena ovan får provas i reaktion till O/P för karbonatisering och korrosion av armeringen - m a o samspelet mellan fysik, kemi och klimat. Utan vatten reagerar inte betongen (kalk som hydratationsprodukt) med gas CO₂ och stålet inte med O₂ från luften. I mycket vatten kommer varken CO₂ eller O₂ åt reaktanten i tillräckliga mängder, utan strukturen är tät. Helt torr eller helt vattendränkt armerad betong är förhållandevis beständig. Det behövs en liten mängd vatten för att lösa upp och transportera gaserna tillräckligt snabbt. Både karbonatisering och korrosion är snabbast vid en viss relativ fuktighet, omkring 70%. Den relativa fuktigheten i omgivningen motsvarar en viss pormättnadsgrad i strukturen.

I varmt klimat kan ett perfekt, tjockt, tätt tätskikt (säg K 600 och t=50 mm) hindra betongens uttorkning vid låga relativa fuktigheter i omgivningen. Ju tätare och tjockare tätskikt desto sämre är det, om konsekvensen blir villkor motsvarande 70 % r.f. i strukturen vilket ger en snabb karbonatisering och korrosion. Om man inte tar hänsyn till de konkreta villkoren på rätt sätt, åstadkoms pessimala villkor.

Även kring alkaliernas verkan i det torra klimatet kan man i samband med

p-cement resonera i ES och AS-termen. Alkalier frigörs först. NaOH ger ES mycket villigt Na_2CO_3 (soda) och samtidigt högt pH-värde - vilket i det fuktiga England skyddar armeringen mot korrosion. Men AS transporteras Na_2CO_3 mycket lätt in i strukturen och ger mycket villigt en utfällningsreaktion (så som vid alkalihydrolys). De stora reserverna i form av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ som klassiska cementkemister i fasstabilitetsdiagrammen räknar med omvandlas snabbt till stora mängder kalcit. När strukturen torkar ut transporteras de lösligaste salterna - Na_2CO_3 - till ytan, där de kan ansamlas. Vid närmaste häftiga regn kan de sedan mycket lätt lakas ur, pH-värdet sjunker till kalcitnivå, till ca 9. Torkan emellan var en förutsättning för denna urlakning och synergieffekten. Någon skyddande kalciumhydroxid i tätskiktet kan man inte räkna med ens på alkalier - snarare tvärtom.

I varmt och fuktigt klimat finns det dessutom alger som "frodas" på betongen. Armerad betong är alltså av bl a ovan nämnda skäl inte särskilt lämplig i varma länder - både erfarenheter och teori talar om det. Beträffande pH-värde och korrosionsskydd i fuktigt klimat saknas data, men den höjda temperaturens effekt är känd. Varje temperaturhöjning på 10 gr C höjer oftast reaktionshastigheten till det dubbla. Översatt till livslängd betyder en höjning i medeltemperatur med 20 gr C att 50 år för oss vanliga kortas ner till ca 12 år. Detta medför automatiskt fyrdubblade byggnadskostnader. Problemet blir olösligt om man inte istället utnyttjar värmen.

Det är den mänskliga faktorn som gör att felen begås:

- 1) kunden anser att det är "fint" med betong. Materialet har hög social status eftersom betong är ett modernt - och progressivt - material, jämförbart med färg TV
- 2) producenten har men tar inte ansvar för vad som händer sedan - trots att kunskaperna finns. Vill producenten behålla marknaden - eller skall Tredje världen gå sin egen väg? Det sistnämnda verkar vara oundvikligt - av klimatskäl. Med klimat menas här både naturklimat och kulturklimat.

Om användning i klimat med för oss i Europa ovanligt stora temperatur- och fuktvariationer förutsätts, kan strukturmodellen för TD så som den framställs i föregående avsnitt vara fördelaktig, eftersom

- * man inte räknar med oreagerad kalk, som skulle ge höga pH-värden, vilka skyddar både hydratationsprodukter och armeringsjärn. Detta om man utesluter det klassiska sättet att förankra och skydda armeringsstål,
- * det saknas geler - som mätning av specifik yta efter reaktionen talade om,
- * strukturen kan få egenskaper mellan saltorkad lera och syntetiserad sten och är därmed vid produktionen klart manipulerbar.

Geler sväller och krymper vid varierande fukthalt i omgivningen. Vid lämplig fukthalt ger gelerna en förtätning av strukturen - och därmed oftast skydd mot kemiska angrepp. Frånvaro av gel ger sannolika fördelar i torrt klimat vad det gäller fuktrörelser - fast på bekostnad av tätheten samt förmågan till självläkning av sprickor. Någon strukturfortätning som finns i cemenetbaserade bindemedel förutsätts inte hos TD inte heller någon fortsatt hållfasthetstillväxt vid normala temperaturer. Råvaran aktiveras genom värme vid högt pH-värde. Utan värme bör spontana reaktioner mellan kalk och lera undvikas för att undvika bildandet av metastabila faser. Därför skall pH-värdet sänkas när önskvärd effekt uppnåtts. Karbonatisering av all oreagerad kalk är inte bara oundviklig - den är "välkommen" eftersom den sänker pH-värdet. Kalken skall alltså förbrukas för att strukturen skall kunna betraktas som beständig. Här skiljer sig TD principiellt från cement.

Från det ovannämnda framgår att stabiliteten diskuteras som "möjligheter till manipulationer" - som ett öppet system. Då är aluminosilikaternas "både-och" resp. ES och AS en fördel. "Mitttemellan" har extra stor betydelse om man vill uppnå stabilitet för en bestämd livslängd.

8.1 Sprickor och sprickbildning

Vanligtvis undviker man vid analys av stabiliteten att tala om sprickor. Man betraktar strukturen som ett slutet (tät) system och undersöker främst den kontinuerliga fasen (kittet) som homogen. I fallet med TD blir sprickbildning troligtvis det största problemet i det tänkta klimatet. Den härdade leran är förspänd. Leran kan ha - beroende på omvandlingsgrad - ändrats från ett plastiskt till ett även i blött tillstånd sprött material. Detta medför nya egenskaper som användaren inte är van att hantera.

I princip bör man skilja mellan mikrosprickor, som uppstår till följd av inre struktureförändringar eller kemiska reaktioner och makrosprickor, som uppstår till följd av yttre påkänning. Det finns dock ofta direkta samband mellan inre struktureförändringar som då är "orsak" och makrosprickor som då är "verkan".

8.1.1 Mikrosprickor

Om man förutsätter polymeriseringsreaktioner, förutsätter man samtidigt att strukturens porkaraktär ändras och att mikrosprickor kan bildas. Polymerisering betyder att monomererna närmar sig varandra. Obundet vatten som eventuellt lämnar strukturen efter reaktionerna, förbrukad kalk som lämnar efter sig tomrum och omständigheten att reaktionsprodukternas täthet kan vara större än råvarans medför att på slutet - om inte provkroppen samtidigt minskar i volym - det måste finnas porer eller mikrosprickor. Att särskilja vatten som blandas in vid formningen och vatten som frigörs vid den kemiska reaktionen är svårt och därför är det lika svårt att särskilja s k inre torkningssprickors art.

Vid praktiskt utnyttjande måste man säkert optimera ES den kemiska (inre) krympningen och AS dess eventuella fysikaliska följder, den yttre krympningen. En möjlighet är att låta sammandragningen äga rum under kontrollerade villkor - vid produktionen. Polymerreaktioner är inte reversibla och inte det mesta av sammandragningen heller. Den första krympningen, "jungfrukrympningen", har mycket stor betydelse och kan vara 10 gånger större än den fortsatta krympningen.

En del krympningsförsök utfördes; dock under helt andra villkor än de här redovisade. Av den anledningen redovisas inte resultaten. Dessutom saknas jämförelsesiffror om krympning eftersom experimenten utfördes under extrema villkor från blötreaktion till uttorkning vid 105 gr C - vilket mig veterligen aldrig undersöks. Även möjligheter att komprimera provkroppar enligt TD-tekniken lämpliga för mätning av krympning saknades.

Den första krympningen får man manipulera - för att den inte skall yttra sig som sprickbildning - genom att hindra rörelserna med hjälp av ballasttillsats, fiberarmering eller genom minimerad vattenhalt. Om man behöver mycket vatten för att kunna homogenisera och komprimera kan en del av detta vattnet avlägsnas före härdningen genom partiell uttorkning - ungefär så som man gör före tegelbränning.

Kemisk krympning förekommer även hos betong. Man kan inte mala klinker

för fint eftersom krympningen skulle bli för stor. Grövre oreagerade cementkorn anses ge fördelning av kemiska sprickor och agera ballast. Det är inte en liten kemisk krympning som gör p-cement så fördelaktig i Europa utan förmågan att läka sprickor genom gelsvällning, fortsatta reaktioner och högt pH-värde. Cementhydratation sker spontant vid god tillgång på vatten och är inte direkt manipulerbar. Strukturen kan manipuleras i princip endast genom vattentillsats (vct) då olika tätheter uppnås.

Man får understryka manipulerbarheten hos TD. Det är kvoten mellan ES "fasta" kovalenta och AS "rörliga" van der Waals-, väte-, m m bindningar som avgör de reologiska egenskaperna hos strukturen. Denna kvot kan hos TD manipuleras genom reaktionsgrad (kalktillsats) och härdningsvillkor.

Vid höga kalktillsatser och autoklivering blir en stor andel av lerans inre yta hopkittad. Strukturen blir ES porös men AS kommer tvärbindingarna att ha starka inslag av kovalent eller jonbinding. En sådan struktur blir spröd men förhållandevis stark så som hos exempelvis skumglas eller metamorferad sten.

Vid lägre kalktillsatser och mjukare härdning blir en stor del av den inre ytan "rörligt" bundna koordinerade skivor med ett fåtal "punktkittningar". Vissa likheter med trästruktur är tänkbara. Fördelar/nackdelar, storleksordning m m återstår att undersöka.

8.1.2 Makrosprickor

Enligt forskning om makrosprickor utförd på avd. för byggnadsmateriallära, LTH, kan byggnadsmaterial karakteriseras med hjälp av sprickkänslighet. Extrema fall kan kallas spröda resp. sega material. Ett sprött material karakteriseras med kort "karakteristisk spricklängd" dvs en spricklängd då materialet spricker vidare instabilt, utan att belastningen ökar. Som exempel kan anges glas, som har karakteristisk spricklängd på 0,4 mm resp. betong K 300, som har karakteristisk spricklängd på 200 mm, resp. nytt, glasfiberarmerat bruk som har karakteristisk spricklängd på 3 000 mm (Hillerborg, 1984). Skillnaderna är alltså mycket stora.

Makrosprickor hos färdiga block blir i det tänkta klimatet högst sannolikt orsakade av påtvingad deformation. Tvånget kan bestå av fast inspänning men vanligast blir att blockets kärna utgör ett hinder för ytskiktets temperatur och fuktrörelse.

Hos spröda och styva material är spricktillväxten extra markant och leder där så småningom till sönderfall, så som sker vid vittring av sten i det arrida eller tropiska klimatet. Avsaknad av sten kring tropikerna talar om att "för sprött material är det hårda villkor".

För att passa klimatet och för att hindra en spontan spricktillväxt bör materialet göras segt. En fiberarmering borde man redan från första början ha i tankarna. Fiberarmering är här möjlig även med alkalikänsliga fibrer - t ex glasfibrer - tack vare det relativt låga pH-värdet vid vilket reaktionen äger rum. Fibrer av stål, som behöver högt pH-värde för att skyddas mot korrosion är inte aktuella. Naturfiber som kan ruttna är inte heller aktuella eftersom förruttnelse ger CO₂-överskott och risker för att kalcit omvandlas till löslig bikarbonat ökar. Förruttnelsen av fibrerna samverkar med strukturuppluckringen (bikarbonatreaktioner - se vidare) och destruktionsen blir snabb. Möjlighet att genom fungicider förhindra förruttnelse finns och är troligtvis mera realistisk än anskaffning av

alkaliresistenta fibrer.

Utveckling av lämplig fiberarmering är tänkbar av ytterligare ett skäl. Matriser som spontant ändrar med tiden sina egenskaper (exempelvis p g a fortsatt hydratation hos cement) medför att förankring av fibrerna förändras med tiden. Detta medför att fibrerna inte kan dimensioneras. Fibrerna passar antingen i tidig ålder eller senare, dvs materialet blir segt antingen under byggandet eller efter lång tid. Eftersom TD antas bli "färdig" efter värmehärdningen (och karbonatiseringen) kan detta bli en manipulerbar förutsättning för att materialet skall bli beständigt även vid extremt hårda villkor både i inledningsskede och efter lång tid.

8.1.3 Läkning av sprickor

Hos hydratiserad p-cementpasta kan nya hydratationsprodukter från oreagerade cementkorn transporteras genom vatten till "fria utrymmen" - sprickor. Gelfasen kan dessutom genom svällning ge automatisk läkning av uttorkningsmikrosprickor. Sprickor kan eventuellt läkas även genom att fri Ca(OH)_2 transporteras till sprickan och där faller ut som kalcit.

Hos TD saknas gelfasen och möjligheter till nya reaktioner är små. I TD räknas inte heller med fri kalk. Då läks inte sprickorna på samma sätt som hos p-cementpastan.

En annan effekt som har betydelse för utebliven läkning av sprickor är Rehbindereffekten. E. Forsberg, 1973, nämner att nedgång av tryckhållfastheten vid lagring i fuktig atmosfär är orsakad av bl a den s k Rehbindereffekten. Rehbindet fann att man vid borrning i hårda bergarter såsom kvartsit, granit eller kalksten kunde öka borrhjullskvallen 20-60 % genom att tillsätta 0,01 - 0,1 % av vissa elektrolyter till spolvattnet. Rehbindet anser att tillsats av elektrolyt förhindrar att nybildade mikrosprickor läks ihop. Vid våtmalning i roterande trumkvarn blir energiförbrukningen betydligt lägre än vid torrmalning vilket också anses bero på att elektrolyt (vattenlösning) tränger in i bildade mikrosprickor och förhindrar att dessa läker ihop.

"Lösä" joner (särskilt envärda, alkali) på sprickytan ger troligtvis Rehbindereffekten och då främst vid låga koncentrationer. Rehbindereffekten och resonemangen om "depolymerisator resp strukturmodifierare" förda i tidigare avsnitt skiljer sig inte mycket från varandra.

Vid högre alkalihalt - ansamling av lösa alkalier kring sprickan - kan nya reaktioner (zeolitreaktioner) äga rum. Detta under förutsättning att störning genom torkning undviks - vilket är osannolikt under realistiska omständigheter. Andra eventuella reaktioner - hydrogranatbildande och karbonatisering - är exoterma vilket förstärker tendenser till lokal uttorkning och därmed avbrott i eventuell lokal polymeriseringsreaktion. Däremot kan underhåll - traditionell kalbetrykning ge positiv effekt.

En traditionell, årlig kalkbetrykning ger ett skydd av ytan. Kalcit på ytan blir då inte ett hinder för läkning eftersom betrykningens verkan inte endast blir lokal på sprickytan - den ger ett homogent skydd på hela ytan, en kalcitskorpa. Vid högre pH-värde än normalt, dvs det värde kalken ger strax efter betrykningen, kan en del gynnsamma reaktioner förutsättas. Reaktionerna är dock knappast att lita på.

Även en s k offerputs som förnyas efter behov kan vara en lösning på

sprickproblemet.

8.1.4 Fördelar med industriell produktion

Benägenhet att spricka vid uttorkning finns hos alla nytillverkade sk grona kroppar av finkorninga leror. Denna benägenhet besväras tegel- och porslinproducenterna vid torkning före bränningen. Under bränning ändras materialets porstruktur ytterligare eftersom det är sintring (bildandet av glasfas, geopolymers) som binder ihop partiklarna. Mikrosprickor kan bildas om processen är snabb och eventuellt yttra sig som makrosprickor.

Sprickbenägenheten i tegel motverkas genom bl a tillsats av sand eller malda tegelrester resp. genom mycket försiktig torkning och bränning. På samma sätt kan man förfara vid produktion av lerblick genom TD-härdning. Val av råvara med lämplig korngredning eller korrektion av korngredningen är en av åtgärderna för att motverka sprickbenägenheten. Genom sandtillsats kan man dessutom sänka mängden kalk per volymenhet.

Generellt gäller för byggnadsmaterial att strukturändringar som äger rum innan en fast struktur bildas (i grönt tillstånd) oftast kan vändas till en fördel (jämför bildandet av ettringiter i färsk eller härdnad cementpasta). Relaxation av det lösbundna materialet är mycket viktig och ger gynnsam effekt medan E-modulen är låg. Om relaxation uteblir bygger man vid utgångsläget in spänningar och ökar sannoligheten för "skört" beteende. Farligast är den tid (pessima) då det fasta skelettet redan bildats men draghållfastheten fortfarande är låg. Om man då torkar ut strukturen stoppar man reaktionerna och ökar samtidigt risken för sprickor genom att relaxationen uteblir.

Eftersom involverade kemiska reaktioner är exoterma måste uttorkning undvikas eller hållas under kontroll. Uttorkning som medför bildande av begynnande ytsprickor är knappast gynnsam eftersom spänningkoncentrationer vid den efterföljande hårda miljöbelastningen riskeras.

Detta är i varmt klimat ett stort problem som kan reduceras vid kontrollerad, industriell produktion. Eftersom många optima och pessima utmärker TD-härdning förutsätts en kvalificerad produktionskontroll.

8.2 Jämförelse med stabiliteten hos aluminatcement

Den kemiska sammansättningen hos TD ligger nära Al-cementens. Endast SiO₂-halten är mycket högre hos TD än hos Al-cement. Al-cement tillverkas från bauxit, som har låg kiselhalt. Det finns även cement som tillverkas från kaolin, men den hör till puzzolanerna. Granatfasen anges vara slutmineralen efter Al-cementets hydratation fast andra faser bildas i början.

Al-cement anses nuförtiden ge ett beständigt material om

- * formningen görs vid lågt vct

- * konvertering undviks. Konvertering yttrar sig som hållfasthetsnedgång och förklaras med att metastabila hexagonala faser - förr eller senare övergår till kubiska. Om fasomvandlingen sker "försiktigt" eller i färskt tillstånd medför den ES en viss inre sammandragning, AS ev yttre expansion. Hållfastheten minskar då endast lite. Konverteringskvoten blir hög och låga hållfastheter fås efter en viss tid vid vct över 0,5 och då endast vid temperaturer över 40 gr C och/eller vid alkaliernas närvaro,

- * alkalier undviks överhuvudtaget - som exempel kan nämnas närheten till p-cementkonstruktioner, kombinationer med vissa lim m m. Redan små

mängder alkalier, som kan transporteras från intilliggande konstruktionsdelar kan agera en sorts katalysator. Tillsammans med CO₂ från luften ger de sönderfall av strukturen genom att porositeten ökar kraftigt. Den omskrivna alkalihydrolysen kallas även för evig förstörelsemaskin.

* porositeten är låg eftersom "susceptibility to attack is not a function of the minerals present but of the porosity" (Midgley)

Det sistnämnda är typiskt för resonemangen kring cementbundna byggnadsmaterial. Resonemanget kan inte användas i samband med TD, eftersom strukturen saknar geler.

Vid TD-härdning avses låga vattenhalter och restriktioner görs angående alkalier. Konverteringen äger rum vid produktionen eftersom slutfasen bildas direkt vid temperaturer över 40 gr C. Fortsatta reaktioner vid normala temperaturer bör undvikas, dvs kalken bör förbrukas vid den förhöjda temperaturen bl a just för att undvika metafaser och deras successiva konvertering.

Beträffande den kemiska stabiliteten kommenteras här att inga svårlösliga alkalialuminater finns. Dock finns det svårlösliga alkalialuminosilikater (zeoliter). Den kemiska stabiliteten hos C-A-H är omtvistad (se nedan). De vagt definierade C-S-A-H har sedan gammalt varit kända som relativt pålitliga.

8.2.1 Karbonatisering av Al-cement

Hydratationsprodukterna hos Al-cement förändras vid karbonatiseringen. Enl. George, 1980, som redovisar kunskaper fram till 1979, "Carbonation in the presence of alkalis (sodium and potassium hydroxides), in contrast to normal carbonation, can seriously weaken aluminous cement bonded materials. This has been known for a long time and the mechanism, usually referred to as alkaline hydrolysis, was explainedas early as 1935. The alkali is regenerated in the process so that relatively small quantities can sustain the reaction. The final reaction products, CaCO₃ and Al(OH)₃ are the same as when carbonation occurs in the absence of alkalis, but the effect on strength is reversed. It is therefore highly probable that the two different mechanisms involved in the presence or in the absence of alkalis affect the morphology of the reaction products, but this remains to be proved."

Enl. George, 1980 framgår vidare att "From a practical point of view carbonation only reaches significant proportions when porosity or permeability is high, so that while alkaline hydrolysis was a problem in some early uses of aluminous cement concrete, it is very rarely encountered today...Now that the importance of maintaining a low water/cement ratio is recognised, aluminous cement concrete manufactured with a porosity high enough to engender alkaline hydrolysis must be considered unacceptable for long term applications whether alkalis are present or not."

Gissningsvis kan "different morphology" i första citatet förklaras enligt följande:

Högt vct hindrar att tvärbundna rymdstrukturer bildas, eftersom den volym som skall fyllas ut är för stor. Vid låg vct och utan alkalier består strukturen i gammal, välhydratiserad Al-cementpasta av sampolymer kalcit och gibbsit med starka inslag av kovalenta bindningar. Vattnet på ytan av hydrogranaten ersätts med CO₂ och inslag av polymer-polymer bindningar ökar. Detta medför ES den vanliga sammandragningen vid karbonatiseringen. AS har andelen av de svårlösliga komponenterna ökat

med 10% (motsvarar bunden CO₂). Totalt behöver porositeten och hållfastheten inte påverkas och strukturen blir styvare.

Däremot bildas kalцит och gibbsit med alkalier utan att tvärbindas - sampolymerisera. Zeoliter kan inte bildas om inte silika är tillgänglig. Alkalijoner, utbytbara mot H⁺, gör en ensidig avslutning och hindrar tvärbindningar. Polymerisering kan inte äga rum p g a dessa "tampar" på kedjorna. Strukturen kan då endast bestå av lösa enskilda korn dvs lösa geler som beter sig ungefär som vanlig lera. Det är i stort sätt endast kapillärkrafter och partikelladdningar som håller ihop partiklarna.

I TD, kan tack vare den höga SiO₂-halten zeolitreaktioner äga rum i alkaliernas närvaro så som beskrevs i avsnitt 7.4. Då sampolymeriserar aluminat och silikat. Denna möjlighet finns inte hos Al-cement eftersom SiO₂-halten där är låg.

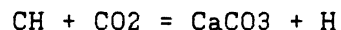
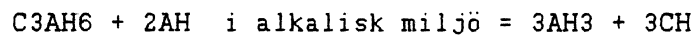
I Al-cementen är reaktiviteten hos kalciumaluminaterna dominerande - och ett eventuellt bekymmer. Stabiliteten är hotad. Några svårslösliga, stabila faser mellan aluminater (utan silikat) och alkalier är inte kända. Här skiljer sig den kemiska stabiliteten hos TD och hos Al-cement väsentligt.

8.3 Stabilitet hos granater

Hydrogranat från den klassiska cementkemin anses ES vara en stabil fas men AS har den förmåga att bilda komplexa salter. Vid karbonatisering antas C₃AH₆ enligt ovan t o m falla sönder till kalцит och gibbsit. Vid omvandlingen antas att som metafas bildas Al-hydroxidgel som åldras till gibbsit. Hur detta i verkligheten skiljer sig stukturmässigt från komplexa salter som skrivs exempelvis C₃AH₆.CaCO₃.H_x är oklart. Det förekommer påståenden att det som vanligtvis identifieras som C₃AH₆ egentligen är C₃AH₆.CaCO₃ (Barta, 1961). Tetrakalcium aluminater (C₄AH_n) lär inte bildas i Al-cement, endast i p-cement.

Enligt Barta, 1961 (hänvisning till bl a Branderberger 1936) förekommer C₃AH₆ utom kubisk även i hexagonal och rombisk form. I sina resonemang går han så långt att portlandit (kristallform av kalk, som bildar hexagonala skivor) bildar sammanväxter på samma sätt som C-A-H och att C-S-H, C₂-S-H₄ bildar egentligen också skiktmineral med struktur liknande lermineralerna. M a o de här alternativa teorierna om p-cementpastastruktur talar om skiktmineral "för hela slanten" och passar mycket väl i tvådimensionellkristall- resp. polymerskiktstruktur resonemangen förda i detta arbete.

I Al-cement förutsätts att C₃AH₆ reagerar enligt följande (Midgley och Midgley):



Vid approximativt neutrala villkor reagerar C₃AH₆ med saltjoner och bildar komplexa salter.

I sur miljö bildas kalciumjoner, aluminiumgel och vatten. Gelen kan sedan åldras till gibbsit.

C-A-H förekommer i naturen i formen av hydrokalumit Ca₄Al₂(OH)₁₄.6H₂O och Ca₂Al₂(OH)₁₀.3H₂O - bägge i hexagonal skivstruktur. (Barta, 1961). Hexagonala strukturer är i Al-cement metastabila, men i naturen tydligen

stabila. I viss mån likartat påstående hittar man om kalciumaluminatsulfater (ettringiter) - de anges vara stabila i naturen, men inte stabila mot karbonatiseringen i cementpasta. Vad som är anledningen till detta är att spekulera om eller forska om.

Granatgruppens (kubisk struktur) sammansättning skrivs i en allmän formel som $M_3M_2(SiO_4)_3$. Vanligast är $M_3=Ca_3$, Mg_3 , Fe_3 , Mn_3 ; $M_2=Al_2$, Fe_2 , Cr_2 . Många substitutioner på katjonsidan är möjliga (Hägg, 1963). På anjonsidan kan SiO_2 substitueras med 2 H_2O och tydligen även med CO_2 .

Granater aktuella i detta arbete är

- * C-S-A (utan H) som har den kemiska sammansättningen närmast C_3AS_3 där komponenterna kan substitueras.

- * C_3AH_6 - hydrogranat, en hydratvariant av granat då alla S är substituerade med H.

Grossularit ligger "mitten mellan" då $2H_2O$ ersätter en del SiO_2 i den "äka granaten". Substitutionen tycks vara allmänt accepterad även i den klassiska cementkemin. Med ökad andel av SiO_2 i hydrogranatstrukturen anges att förmågan att bilda komplexa salter minskar. Vid högre än en viss minimal SiO_2 -andel i granatfasen reagerar inte granaten ens med SO_4 och ettringit bildas inte. Hydrogranatfasen passiveras genom SiO_2 -substitutionen.

I mineralen plazolit anses substitueras en del vatten av både SiO_2 och CO_2 . Plazolit står som modell för detta arbete.

8.3.1 Varför granatkornen inte blir stora

Några av de annorlunda aspekter som dryftas i detta arbete är om granater är homogena eller heterogena, stora eller små, aktiva eller passiva och hur det i TD skiljer sig från Al-cement. En optimering är nödvändig och kan i TD troligtvis manipuleras genom SiO_2/CO_2 -andel. Möjligheten till denna manipulation saknas i Al-cement.

Stora granater ger låga hållfastheter. Enkelt sagt därför att de är runda. I fall sammanväxter bildas kan problemet minska. Ökade sammanväxter hos stora, runda hydrogranter med ökad reaktionstemperatur konstaterade Breval, 1976. Mycket små granater ger stor reaktionsyta (låg polymeriseringsgrad) vilket kan ge dålig beständighet. Tvådimensionella kristaller har visserligen stor yta, men eftersom de anses vara stabilare än tredimensionella behöver den stora ytan inte hota beständigheten.

Brosch och Ney fick relativt stora tredimensionella granater. De påstår att hållfastheten minskar med ökad SiO_2 -andel. M a o : enligt Brosch och Ney måste en optimering mellan hållfasthet och kemisk reaktivitet göras genom SiO_2 -andelen. Troligtvis därför tillsatte de mald kvarts till sin råvara - bauxit. De erhöll helt andra optima för kalktillsats än vad fallet var i detta arbete. AS användes olika råvaror, vattenhalter och härdningsvillkor - vilket diskuteras i avsnitt 2.5.1. Deras arbete skiljer sig från detta arbete i flera avseenden, främst genom att deras granater tydligt syns på SEM-bilderna.

Här påstås att SiO_2/CO_2 ger en avslutning av polymerkedjorna och därmed förstärker tendensen till att bilda tvådimensionella granater i stället för tredimensionella. Granater blir stora endast i två riktningar och förblir små i den tredje. Därför borde SiO_2/CO_2 -andelen öka både hållfastheten och beständigheten.

Att hydrogranterna i TD är tvådimensionella går inte att bevisa. Skivor syns på SEMbilderna. Några kristaller syns dock inte ens vid den kraftigaste förstoringen i SEM (20 000 gånger). Kristallernas existens framgår endast från röntgenundersökningen.

Att det bildas endast genom röntgen synliga kubiska granater finns inte publicerat förut. Eftersom det avviker från vad litteraturuppgifterna anger borde det kontrolleras noggrannare.

En liknande hypotes om varför granatkristallerna förblir små, trots att detta är ovanligt, beskrivs i ett japanskt patent där tillsats av $Mg(OH)_2$ till lera-kalk resp. lera-cement blandningar "skyddas". Kubota-Tekko, 1983, nämner i sitt patent att $Mg(OH)_2$ i mängder 5 - 20% av blandningen troligtvis hindrar att hydrogranatkristaller blir stora vid temperaturer 60 gr C och mera. Målet var att tillverka fiberarmerade skivor med hög böjdraghållfasthet. Försök redovisas enligt vilka höga böjdraghållfastheter uppnås fast provningsmetoden beskrivs inte. Några diskussioner förs inte i patentet.

8.3.2 Varför blir granatkornen passiverade efter karbonatiseringen

Om kristallvatten i granatstrukturen ersätts med SiO_2 minskar hydrogranaternas reaktivitet - de passiveras. Varken Brosch och Ney eller experimenten i detta arbete visar en SiO_2 andel i hydrogranatstrukturen som vore tillräcklig för passivitet i SO_4 lösning. Det är troligtvis inte undersökt om CO_2 ger passiverande effekt på samma sätt som SiO_2 .

Mätresultaten från röntgenundersökningen genom den förfinade kantlängdberäkningen tyder på att andelen SiO_2 och CO_2 i granatfasen ökar med härdningstiden. Det är viktigt att påpeka att mätningen ger ett medelvärde för kristallytan från hela provet. Det finns tre möjligheter att tolka resultaten

- 1) Rikast på SiO_2 och CO_2 blir senast bildade kristallerna.
- 2) Ju större kristaller desto mera SiO_2 eller CO_2 på den sist bildade kristallytan.
- 3) Kristallerna är tvådimensionella och andelen SiO_2/CO_2 talar endast om hur mycket av kristallvattnet på skivytan som redan är ersatt med SiO_2/CO_2 .

Alternativ 3 anges här som mest sannolikt hos TD. Följande citat, främst från Billmeyer, 1971, förtydligar resonemanget.

SiO_2 och CO_2 kan anses vara en sorts "förorening" i granatstrukturen. "En agent som retarderar polymerisering, t ex syre, har ofta en liten inverkan på jonpolymerisering. Föroreningar som kan neutralisera katalysatorn, kan retardera eller stoppa reaktionen." SiO_2 och CO_2 är svaga syror och kan neutralisera "kalk".

Genom att kristallvatten som dipol ersätts med en ännu svagare dipol SiO_2 resp. CO_2 (enligt Hägg är CO_2 en linjär dipol dvs $O=C=O$) avslutas kristalltillväxten. Utan den här stopverkan hade reaktionen fortsatt som additionspolymerisering. Oändligt stora granater skulle kunna bildas. För polymerkristaller sänks lösligheten i allmänhet genom att polära grupper introduceras - $O-C-O$ (CO_2) eller en bit SiO_4 kedja. "Dessa har benägenhet att utveckla starka polymer-polymer bindningar".

Att diskussionen inte enbart är ett akademiskt spørsmål borde framgå av konsekvenserna för stabiliteten av granatfasen.

Om karbonatisering betyder avslutning av en process är karbonatiseringen gynnsam eftersom den inre, kristallytan passiveras och sammanväxter främjas. Då är CO₂ lika fastbunden som SiO₂. Kristallytan kan då betraktas som mycket stabil, orörlig och kemiskt passiv (avslutad).

8.4 Stabilitet hos andra faser

Observationer, hypoteser och experiment gjorda inom ramen för detta projekt ger underlag för följande kommentarer:

* Karbonatisering medför ökning av den fasta svårslösliga andelen i strukturen då den fria kalken ombildas till kalcit. Detta ger en hållfasthetsökning.

Reservation görs angående "mycket" kalcit. Kalciten kan vid höga CO₂-tillskott, betydligt högre än från vanlig luft (exempelvis vid förruttnelse av organiska fibrer) omvandlas till lättlöslig bikarbonat. CO₂ måste dock antingen "dras in eller pressas in från luften" för att detta skulle kunna ske vid normala villkor.

* Alkalikarbonater är lättlösliga och kan effektivt transportera (dra in) CO₃anjoner. Därmed bidra de effektivt till bildandet av kalcit. Reaktionen förväntas vanligtvis i samband med hydrogranater och kallas för alkalihydrolys. Alkalikarbonaterna tycks dock inte anfälla den färdiga TD-strukturen. Detta tyder på att granatytan i TD blir passiverad genom karbonatisering. Enligt experimenten gav varken lagring i ammoniumkarbamat, natriumkarbonat, kaliumkarbonat eller natriumhydroxid någon väsentlig hållfasthetsminskning. Ingen sprickbildning kunde konstateras. Klart gynnsam inverkan av karbonatisering på hållfastheten konstaterades vid reaktionstemperatur 90 gr C. Resultaten är "annorlunda" och experimenten borde upprepas i större omfattning.

* Sprickor uppstår endast om TD-strukturen förutom CO₃-joner utsätts även för torkning. Under sådana villkor ändrar t o m provkroppytan färg och blir gulaktig, vilket kan förklaras genom gelbildning. Färgändring nämns även i litteraturen i samband med alkalihydrolys av Al-cement - fast andra skäl anges.

Omständigheten att reaktioner med alkalier vid högt pH-värde går genom ett gelstadium har i förra kapitlet (avsnitt 7.8) förklarats som sampolymerisering och polyfunktionella reaktioner. Om reaktionen under gelbildningsstadiet störs genom torkning uppstår sprickor. Sprickor kan även uppstå p g a "jäsning" - om det vid sodalitreaktion bildas CO₂-överskott. CO₂-överskottet kan även medföra att kalcit övergår till kalciumbikarbonat och löses upp.

* Att alkalijoner lätt fastnar och ansamlas på sprickytan vid uttorkning är i verkligheten högst sannolikt. Där kan de sedan hindra sprickans läkning. Torkning ger ökad alkalikoncentration lokalt på sprickytan och lokalt högt pH kring sprickan. Lokalt kan då nya reaktioner (zeolitreaktion) starta. Lokalt fel (läkt sår, ohomogenitet) uppstår med risk för spänningskoncentrationer som följd.

* Enligt multifasanalysen vid röntgenundersökningen - se avsnitt 5.4.2 - minskade skalfaktorn (intensitet) för tobermorit i luftkarbonatiserade, gamla prov. En del tobermorit "försvann" vid karbonatiseringen. Skalfaktorn minskade inte lika mycket för tobermorit i gamla prov då dessa dessutom utsattes för lagring i K₂CO₂-lösning. Se tabell 5.6.

Eftersom resultaten avviker markant från den etablerade kunskapen, borde delar av undersökningen upprepas och kontrolleras.

* "Effekten av sampolymeriseringen är den att tillsats av sammonomer till kristallin polymer kan orsaka markant förlust av kristallinitet om inte den andra monomeren isomorft kristalliserar med den första" (Billmeyer, 1971). Öviljan att kristallisera med sammonomer (aluminater med silikater) ger bekymmer då man producerar zeoliter. Många processer är patenterade och noga specificerade. Det förekommer uppgifter om att man t o m specificerar storleken på reaktionskärlet för att få kristallisationen att äga rum. Citatet kan samtidigt vara förklaringen till varför det i TD bildas separata strukturer med kalk - granater och tobermorit - trots att Al och Si befinner sig mycket nära varandra; de är s a s samfällade i råvaran och man skulle därmed förvänta sig blandstrukturer typ C-S-A-H, kända från puzzolancement. Enligt Krönert och Wetzel bildas C-S-A-H endast vid sammalning av kaolinit och kalk. Citatet utesluter till viss del så kallade fasta lösningar, ofta nämnda i cementlitteraturen.

8.5 Vittring och struktur

Rester efter en vittring - sand eller lera - är mest beständiga mot det lokala klimatet. Ett beständigt byggnadsmaterial bör då ha lite kitt och mycket rester efter vittringen. TD borde - optimistiskt sett - kunna vara beständigare än eruptiva bergarter eftersom huvudkomponenten är lera. Även kittet i TD antas nämligen bestå av skiktmineral och kommer ej att lösas upp vilket skulle vara fallet vid bildning av tredimensionella mineral. Det förefaller logiskt att TD kan göras beständigare än natursten - eruptiva bergarter. Denna optimism gäller särskilt då fiberarmering används.

Mycket utläggningar gjordes här om granater eftersom de är den kittande fasen. Det nämndes att det som tycks "försvinna" vid karbonatiseringen är tobermorit - fast silikater oftast anses vara "bergsäkra". I tropiskt klimat kan silikaternas löslighet vara högre än t o m järnoxidernas och aluminaternas. Enligt Bridges, 1978 "The soils of humid tropical regions are leached, producing a neutral to moderately acid pH value but, because of bases supplied from the litter, strongly acid conditions do not develop. In these conditions, silica is more soluble than iron oxides and is lost from the structure of the clay minerals. The iron and aluminium oxides which remain are relatively insoluble. Where these form an obvious part of a soil horizon it is an oxic horizon. The presence of the iron sesquioxides gives the soils a red coloration which is characteristic of most freely drained tropical soils. The greater solubility of silica from the clay minerals is demonstrated by composition of drainage waters of tropical rivers. Examples are recorded where amounts of up to 50 per cent of total solids carried by rivers in the tropics consist of silica whereas the average content of all rivers only amounts to 12 per cent. However, recent studies of weathering indicate that silica is lost in the first stage of rock weathering, while that which remains as quartz or kaolinite is relatively stable."

8.6 Beständighet hos TD i större sammanhang

Många resonemang fördes i relation till de klassiska byggnadsmaterialen men en orientering mot geologi och mineralogi söktes för att undvika vetenskapsmyterna. Därför är det lämpligt att betrakta processer i naturen vid samtidig respekt för människans litenhet.

Jorden som slutet system består av litosfär, stratosfär och hydrosfär.

Jordens litosfär (SIAL) består vad gäller kemisk sammansättning av 59 vikt% SiO₂ och endast 15 % Al₂O₃, 5,1 % CaO, 3,7 % Na₂O, 3,1 % K₂O osv. Mineralogiskt består dock SIAL av 40% plagioklas, en blandning av anortit och albit (fältspater med rymdstruktur), 18% kalispat (också fältspat), 13% kvarts och endast 2% kalkspat (kalcit) varav det finns 500 kristallformer (Noe-Nygaard, 1962).

Leror är resterna efter vittring av fältspater. Kaolinit (även ren) är sur (pH 5). Enligt Searle och Grimshaw, 1960, vittrar $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (ortoklas) vid verkan av vatten och/eller sura ångor till $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (kaolinit) + $2H_2O$ + $4SiO_2$ (silika) + $2KOH$ (pottaska). Om man skall vända på vittringsprocessen måste det ske i basisk miljö. Anortit har en kemisk sammansättning som liknar TDns (fast lägre CaO-halt). Strukturmässigt ligger sodalit närmare fältspater och kan produceras genom i stort sätt samma produktionsteknik som TD fast med hjälp av alkalier. Det är mycket troligt att en kalifältspat liknande mineral kan produceras genom samma teknik - det görs vid zeolitsynteser, och processlikheter med TD-härdning finns. Alkalibaser verkar vara effektivare än kalk för att vända vittring till syntes. Observeras bör att pH-värdet inte är den avgörande faktorn.

Jordens normala miljö är neutral (jämvikt). Lerornas (aluminaternas) reaktivitet, löslighet m m ökar med differensen från de neutrala villkoren, dvs i sur eller basisk miljö. Försurning av miljön orsakar bl a att aluminaterna kommer i omlopp i större utsträckning än naturen normalt avser. Konsekvenserna blir farliga för människan. Det påstås att benen blir skörare, åldrandet påskyndas m m allt eftersom Al kommer i omlopp.

Jordens hydrosfär (oceanerna) innehåller förutom vatten även salter. Därav är 55% Cl, 31% Na, 7,7% SO₄, 1,1% K, 1,2% Ca och endast 0,4% CHO₃. Sötvatten innehåller inte Cl och Na. De dominerande jonerna där är i stället Ca och CHO₃ i små mängder.

Salterna har ansamlats i oceanerna som följd av litosfärens vittring och vattnets avdunstning. Det är då främst Na, Cl och SO₄ som urlakas ur litosfären. Alla tre reagerar villigt med aluminosilikater (leror) vid högre pH-värde, dvs i basisk miljö.

Kalk är den billigaste basen. Kalk är på sätt och vis en anomalie vilket även vatten är. Kalk är en stark hydroxid och relativt löslig för att tillhöra en alkalisk jordartsmetall. Kalk reagerar ensam från den gruppen med lermineralerna (Krönert och Wetzel, 1973). Al(OH)₃ är en svag bas som kan "neutralisera" kiseltsyra (som endast finns hypotetiskt) men kan som amfoter även reagera med en (starkare) bas.

Försöker man i mycket stora drag lära av naturen får man acceptera att Na, Cl och SO₄ bör undvikas vid synteser där baser utnyttjas och då man vill få mycket beständiga bindningar. Na och Cl ger i basisk miljö sodalit - albitliknande struktur. SO₄ i basisk miljö ger ettringiter. Dessa är besvärliga att handskas med och de tycks dessutom vara instabila vid karbonatiseringen. Bägge alternativen ger lockande möjligheter för syntes men produkterna bör med utgång i ovanförda resonemang i sin helhet anses som obeständiga på lång sikt. Undviker man Na, Cl, och SO₄ bör det finnas en rimlig chans för tekniskt utnyttjande av baser för mineralsyntes från lermineral och få en beständig produkt.

9 SLUTDISKUSSION

Projektets mål var att anskaffa ett teoretiskt underlag till en lerblooksteknologi. Genom att förtydliga de kemiska reaktionerna och bedöma utsikterna för beständigheten skulle möjligheten till en teknisk utveckling skapas och investeringslust väckas. Enligt den filosofiska grund som präglar detta arbete skall framtiden i relation till historiska och existerande lösningar påverkas och inte bara sias om.

I förhållande till de konkreta syftena (avsnitt 1.2) kommenteras att:

* Mellan kalk och kaolinitlera kan kemiska reaktioner äga rum. Vid normala temperaturer bildas C4AH13 och efter vad man kunde konstatera blir den bildade strukturen aldrig vattenbeständig. Vid högre temperaturer, minst 40 gr C, bildas hydrogranater, tobermorit och koordineras kaoliniten. Strukturen blir vattenbeständig efter ca 2 timmar vid 90 gr C resp efter längre tid vid lägre temperaturer.

* Förslag till proportionering kan inte ges utan att relatera till härdningsvillkoren, eftersom kalken skall förbrukas för att strukturen skall kunna betraktas som beständig. Ansats till kvantitativ bestämning av mängden nybildade mineral gav inte entydiga resultat. Beroende av kalkhalt och härdningsvillkor kan egenskaper mellan uttorkad lera och syntetiserad sten uppnås. Den minsta kalktillsatsen som konstaterats i en inte publicerad undersökning var 5% av lerans vikt då vattenresistens uppnås. Här undersöktes kalktillsatser mellan 25 och 75%, då man undersökte relativt ren kaolinit. I praktiken får kalktillsatsen relateras till mängd av lermineral i leran samt till önskvärda reologiska egenskaper. Beträffande komprimeringsgrad och mängd av tillsatt vatten understryks nödvändighet av optimering.

* Analysmetodernas lämplighet diskuterades och en del metoder utprovades då främst inriktade på strukturanalys. Beträffande möjlighet att tillverka provkroppar till mer ingenjörsmässig undersökning gjordes inga framsteg. Redan reproducering av det publicerade provkroppstillverkningsförfarandet var besvärligt och tre satser pressverktyg förstördes innan man lyckades med serieproduktionen.

* Inga serier, varken med för mycket, för lite eller med lagom kalktillsats (50%) gav väsentlig hållfasthetsändring vid vattenlagring eller vid karbonatisering. Vid höga lagringtemperaturer (90 gr C) ger både karbonatisering och kontinuerlig vattenlagring snarare ett hållfasthetstillskott. Vid upprepad uttorkning och neddoppning i kolsyrat vatten sprack så småningom provkropparna till skillnad mot portlandcementbruk som vid behandling under samma villkor i stället smulades sönder.

* Alkaliernas roll är tvetydig. Med alkalier kan zeoliter bildas, men om reaktionen störs genom uttorkning medför detta sprickbildning. För att vara på den säkra sidan bör alkalier undvikas. Detta kan vara i hög grad realistiskt om man som råvara avser lateritjordar vilka normalt ligger under lateriten.

För att kunna uttala sig om kalklerans beständighet undersöktes problematiken brett, med hänsyn till den mänskliga faktorn och med utgång i övertygelsen om att inga laborativa undersökningar kan ge underlag för säkra uttalanden om långtidsegenskaperna. Kvalificerade spekulationer kan däremot göra det. Det saknas historiska bevis för att

kombination lera med kalk skulle kunna användas vid byggande ovan marken på annat sätt än att kalken användes som kalkputs/bruk. Detta tolkas så att kombinationen fungerar endast om speciella leror och speciell, ovanlig produktionsförfarande används. Därför nämns följande alternativ med syftet att sätta det föreslagna i större sammanhang:

1) Bränt tegel är ett beprövat och möjligt alternativ till saltorkade lerblock (adobe) eller stampade lerhus (pisé). Bränt tegel är ur beständighets synvinkel sett mycket lämpligt för Tredje världen. De som vill sälja lättbetongteknologi påstår dock att explosionen av antalet tegelbruk i exempelvis Egypten medförde dels konkurrens om åkermark, dels mycket dålig kvalitet på teglet, med följderna att i snitt ett hus dagligen i Kairo rasar. Det regnar sällan i Kairo, men när det regnar, regnar det med besked. (L. E. Mellendahl: Byggare, håll ögonen riktade mot Egypten!, Byggindustri 14.83). Även säkra tekniska lösningar kan utföras fel och felen hänvisas till Allahs vilja som ersättare för planverkets vilja. Långtidsaspekterna är sällan självklara.

2) Bränd lera aktiverad med kalk är ett annat välbeprövat alternativ om man avser vattenresistent material. Teknologiskt och praktiskt är alternativet välkänt - mer känt än portlandcement. I Indien lär ha alternativet används som "surkhi" i 5000 år och de gamla romarna använde det också som romancement. Inget hindrar att anpassning till Tredje världens behov skulle kunna göras. Höga energikostnader och kvalificerad hantering måste dock förutsättas även här. Beträffande gelfasen i hydraulisk kalk med tillhörande problem kan inga uttalanden göras utan närmare utredning. Inte ens vanlig luftkalk har på ett adekvat sätt undersökts förän nyligen (Moorehead, 1986) och många s k vetenskapliga myter cirkulerar.

3) Användning av kalk-lerablandningar utan kalcinering (utan förbränning vid ca 500 gr C) härdade vid normala temperaturer är tvivelaktig, trots att välrenommerade organisationer står bakom liknande förslag till tredje världen. I byggnadsmaterialets historia saknas belegg för att kombinationen skulle fungera i längden. Alla teoretiska resonemang tyder dessutom på att det inte kommer att fungera. Inblandning av kalk vid husbyggande med ospecificerad lera är snarare en försämring än en förbättring om man avser långtidsaspekterna eftersom lösliga komponenter införs och kohesionen kan minska. Att argumentera med att redan en tvåårsbeständighet är en avsevärd förbättring eftersom varje år nya hus måste byggas inom vissa områden (Coad, 1979), håller knappast. Då kan man lika gärna argumentera med att "redan de gamla eskimåerna byggde hus av snö". Kalk är en kostsam förbättring. Då är enkel halmblandad, saltorkad lera och bra taktäckning en bättre lösning. I stället för kalk får man investera pengar, energi och arbete i taktäckningen och konstruktionsutformningen genom att t ex skydda väggarna mot markfukten och stänkvattnet.

4) Soltorkad lera skyddad mot fukt och regn genom vettig konstruktionsutformning är en beprövad, billig och traditionell lösning. Konstruktionerna blir tjocka - vilket i många sammanhang kan vara fördelaktigt. För att citera konkreta människors uttalanden så minns verkmästaren i tegelbruket närmast Lund tider då man byggde Skånelängor av lera och då husen "kändes varmare". Tekniken att bygga med lera väcker f n intresse på nytt i bl a Mexico, USA och även i Sverige, fast främst hos arkitekter. Som exempel anges examensarbete från CTH 1986 (Ekblom, 1986). Många stora arkitekter var intresserade av lera som byggnadsmaterial - exempelvis le Courbusier och F.L.Wright. En tredjedel av jordens befolkning bor i hus av jord eller adobetegel. Tekniken förknippas ofta helt felaktigt med jordkulor. Historien visar exempel på

gigantiska kultbyggnader, hela städer med omgivande stadsmurar, palats, sjukhus, skolor och höghus.

5) Ett klart positivt ställningstagande till det föreslagna TD-härdning (varvid menas kontrollerad anghärdning av hårt sammanpressad kalkkaolinitlera) som ett nytt alternativ till ett vattenresistent, av lokala råvaror producerat material (särskilt de långa härdningstiderna och höga kalktillsatserna) är omöjligt att göra utan att ha en kreativ inställning till problemlösningar. Projektets främsta avsikt var att initiera. Utveckling av solenergi som värmekälla, utveckling av fiberarmering, anpassning till användning som taktäckningmaterial då vattenresistensen är av vikt m m kan vara avgörande för TD-härdningens framgång.

Det som är mest fantasieggande är nämligen inte möjligheten till en blocktillverkningsteknologi (adobe) - som är närmast odiskutabel - utan en hypotetisk möjlighet till utveckling av en skalkonstruktionsteknik, då fiberarmeringen kommer till sin rätt. Detta skulle kunna då bli ett alternativ till stampade lerhus (pisé). Att värmehärda stora delar av hus är (i fantasin) tänkbart. Det finns tekniker att in situ värmehärda vägbanor och värmehärda (lätt)betongelement i fabriker. Hur man åstadkommer den nödvändiga komprimeringen på ett modernare sätt än att stampa med stavar är en öppen fråga.

De flesta av de här rapporterade resultaten var - trots tveksamma, negativa eller mycket försiktiga expertutlåtanden i utgångsläget - förutsägbara från litteraturuppgifterna. Sammanfattningsvis har det bekräftats att:

- * genom optimering av produktionsförfarandet kan intressanta hållfastheter uppnås. För lerblocktillverkning anges hållfasthet 2,8 MPa som tillräckliga, här uppmättes omkring 30 MPa - fast på små provkroppar,
- * låga vattenhalter före härdningen är av stor vikt även med tanke på kemiska reaktioner, inte endast som packningsgrad,
- * 40 gr C är en kvalitetsgräns för reaktionerna,
- * efter en reaktion mellan kaolin och kalk vid temperaturer över 40 gr C blir bindningarna vattenresistenta,
- * aluminater är reaktiva vid höga pH-värden även i kaolinit (även i skiktform),
- * varianter på från naturen och cementkemin kända mineraler (tobermorit och granater) bildas med kalk,
- * den kittande fasen är högst sannolikt granater,
- * alkalier, främst då Na tycks vara "farligast" främst i kombination med uttorkning.
- * med mycket alkalier och högt pH-värdet bildas zeoliter,
- * genom autoklavering uppnås högre draghållfastheter än vid TD-härdning.

Trots alla reservationer som framfördes i publikationen - exempelvis svårigheter att tolka röntgenresultat, osäkerhet i samband med "annorlunda resultat som borde kontrolleras" m m framförs ändå troligtvis helt nya påståenden. Om man gör på ett viss sätt är det troligtvis så att:

- * genom optimal produktionsteknik kan en struktur med långtidsegenskaper och kemisk resistens jämförbara med p-cementbruk eller bättre uppnås,

- * gelfasen i större mängder saknas,
- * strukturen består av skivkristaller,
- * granatkornen blir små,
- * reaktionerna är exoterma, vilket kan innebära risk för förtidig uttorkning,
- * "mer i röntgen synlig kaolinit" tycks bildas under reaktionen, vilket tyder på koordination av råvaran och i mindre grad på omvandling,
- * reaktionerna skall ses som polymerisering, vilket inbegriper kemisk krympning,
- * bindningarna kan ha stora inslag av kovalenta bindningar. Detta gäller sannolikt främst efter karbonatiseringen,
- * det nya materialets "svagaste sida" tycks vara sprickbenägenhet. Denna beror på råvarans korngradering och kan högt sannolikt manipuleras genom ballast- resp. fibertillsats,
- * det nya materialet utmärker sig genom många "både - och" och många pessima och optima
- * det nya materialet i hög grad är manipulerbart genom kalktillsats och härdningsbetingelser.

Troliga anledningar varför TD-härdning inte har använts förut är:

- * vatten behövs för komprimering och transport av reagenter och därför måste en total uttorkning undvikas under åtminstone några timmar vid temperatur 90 gr C och under flera dygn vid temperatur 40 gr C. Reaktionerna är exoterma och uttorkning av de små vattenmängderna riskeras. Varken för mycket vatten eller för lite vatten duger
- * ovanligt låga vattentillsatser vid formning - pulverteknologi är ett modernt fenomen,
- * ovanliga reaktionstemperaturer - ånghärdning är också ett modernt fenomen,
- * kontroll resp val av lera som råvara kan inte göras av en bonde och något adekvat högteknologisk försök till produktionsintroduktion har aldrig gjorts, eftersom patenteringen (Hansen och Ringsholt, 1974) är inte korrekt utformad,
- * kaolin är en sällsynt och dyr råvara i västerlandet, men rikligt förekommande i tropiska länder, främst under lateriten,
- * Tredje världens klimatvillkor är främmande för västerländsk civilisation och västerländskt tänkande.

TD-härdning associerar till zeolitsyntes eftersom aluminosilikater är och förblir huvudkomponenten. Vid zeolitsynteser används kaolinit och alkalihydroxider. Kalium ger lättare utfällningar (olösliga produkter) än natrium. Många synteser görs vid normala temperaturer. Zeolitreaktioner kräver långa tider vid normaltemperaturer. Därför är det tänkbart att egyptierna behärsade tekniken.

Pulverteknologi (formning vid mycket låga vattenhalter) är i princip en lika ny teknik som zeolitsyntesen. Pulverteknologin kräver stora komprimeringsmaskiner. Detta medför investeringskostnader som blir försvarbara endast genom höga energipriser och långa serier. Pulverteknologin används även inom metallurgin i stället för gjutning. Det finns pulverteknologi även för tegelproduktion.

Önskvärda insatser i framtiden:

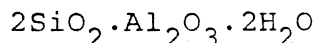
- * en del påståenden måste kontrolleras laborativt, främst påståenden angående stabiliteten efter karbonatiseringen. Vid undersökningens start antogs att karbonatiseringen var ett hot och inte en fördel som det verkar vara,
- * ett val av vilka av hypotesernas användningsmöjligheter som prioriteras. Valet påverkas främst av vem som kommer finansiera utvecklingen,
- * vidare undersökningar borde helst knytas till konkretiserade villkor, dvs land, klimat och råvara. Undersökning på "teoretisk" lera kan ge missvisande resultat om man avser introduktion till praktiken,
- * en halvskaleproduktion måste göras och sprickbenägenhet, krympning, ingenjörsegenskaper (E-modul, krypning, draghållfasthet, vattensugning, m m) måste undersökas. Särliösa provtekniska problem är att vänta. Detta kan troligtvis lösas vid samarbete med ett bättre utrustat tegellaboratorium, där formning kan göras, eftersom anpassning av tegelteknologi är nödvändig
- * en halvindustriell produktion skall göras och långtidsegenskaperna skall undersökas under realistiska klimatvillkor. Parallell laborativ och uteklimatundersökning är önskvärd,
- * investeringar i kunskaper om t ex solhårdningsteknik, högteknologiska maskiner för komprimering (tegelbruksmaskiner), utveckling eller val av lämplig fiberarmering med syfte på takplattor m m bör göras så småningom,
- * försiktighet iakttas under introduceringen, eftersom tidsförskjutna effekter alltid är besvärande. Detta kan knappast göras i form av en institution eftersom en institution å ena sidan inte kan gå i konkurs men å andra sidan kan läggas ner trots att bra resultat redovisas. Ett personligt ansvar är den mest moraliska vägen i detta liksom i många andra sammanhang.

DISKUSSION OM KEMISKA MÖJLIGHETER ATT OMVANDLA KAOLINIT

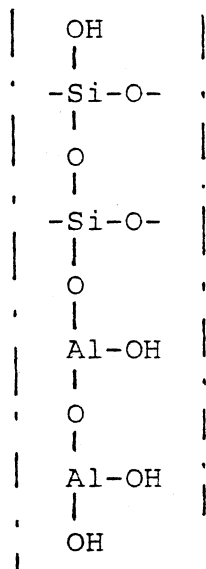
Olle Peterson
 Avd. för Byggnadsmateriallära
 Tekniska Högskolan i Lund

1. Kaolinitens kemiska struktur

Kaolinit är en av produkterna som bildas vid vittring av bland annat fältspater. Den kemiska sammansättningen brukar anges som



I detta sammanhang avstår jag från behandling av kaolinitens kristallgitter och behandlar ett "kaolinit-element" ur kemisk synpunkt:



Varje kiselatom förutsätts vara tetraedriskt koordinerad. Aluminiumatomerna kan vara tetraedriskt koordinerad, men i kaolinitgittret är de sannolikt oktaedriskt koordinerade.

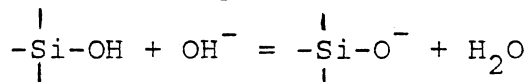
Man kan säga att kaolinit är en sur produkt av vittringsreaktionerna.

2. Behandling av kaolin i basisk miljö

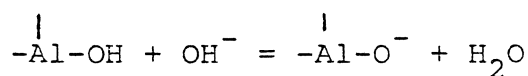
Det ligger nära till hands att de vittringsprocesser som givit upphov till kaoliniten borde kunna bringas att förlöpa baklänges.

2.1 Tänkbara förändringar med bibehållen grundstruktur

Vid mild behandling av kaolin med en bas (med hydroxidjoner som verksamt substans) är det i första hand kaolinitens hydroxidgrupper som kan bringas att reagera. Dessa grupper har i motsats till hydroxidjonen sur karaktär.



eller



Hydroxidgruppen avger en proton som binder hydroxidjonen i form av vatten. I stället för hydroxidgruppen får man en silikat- eller en aluminatjon med negativ laddning.

Hur detta påverkar kaolinitsslammet beror på om de positiva motjonerna till basens hydroxidjoner är envärda, såsom natrium- eller kaliumjoner, eller tvåvärda, såsom kalciumjoner.

Om basen är natrium- eller kaliumhydroxid kommer de envärda positivt laddade metalljonerna att fördela sig över kaolinitens skiktytor som härigenom får elektriska dubbelskikt. Detta brukar få till resultat att kaolinitsslammet blir mycket lättflytande redan vid ringa vattenhalt.

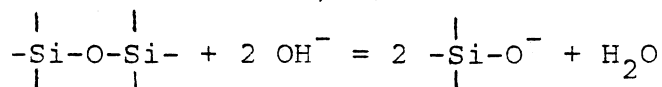
Om basen är kalciumhydroxid kan några av de tvåvärt positiva kalciumjonerna attraheras till silikat- eller aluminatjoner från två kaolinitkristaller. Härigenom minskas kaolinitkristallernas rörlighet i ett vattenslam. Slammet blir "stabiliserat", d v s det får en fastare karaktär.

Huruvida dessa kemiska egenskaper gör det möjligt att öka styrkan hos en presskropp av kaolinit genom att man blandar in erforderlig mängd kalciumhydroxid och vid lämplig temperatur ger blandningen tid för reaktion kan klarläggas enbart genom praktiska prov.

2.2 Tänkbara förändringar som även omfattar strukturen

I föregående underkapitel förutsattes att den basiska omgivningen endast påverkar de hydroxidgrupper som är kopplade till kaolinitens kisel- eller aluminiumatomer.

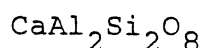
Ökas koncentrationen av hydroxidjonerna kan även de syreatomer påverkas som sammanbinder kaolinitens kisel- eller aluminiumatomer, t ex:



Denna basiska hydrolys kan gå så långt att kaoliniten helt bryts ned till en vattenglasliknande lösning av natrium-silikat med inslag av natriumaluminat.

I princip hindrar inte tillgången på kemiska ämnen att mineral kan nybildas sedan kaolinitstrukturen först brutits ned.

Med kalciumjoner skulle man kunna tänka sig att fältspaten anortit kunde bildas:

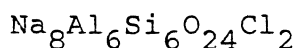


Anortit

Detta innebär att inga hydroxidgrupper återstår från den ursprungliga kaoliniten. Jag känner inte villkoren för denna grundläggande ombyggnad.

Motsvarande natrium- eller kaliumfältspat kan inte lika lätt bildas, eftersom härtill skulle behövas ett tillskott av kiseldioxid.

Enligt uppgift kan man också tänka sig en bildning av sodalit eller dess klorfria variant hydroxidsodalit.



Sodalit

Även denna mineralbildning innebär en total nybildning om man utgår från kaolinit, eftersom alla hydroxidgrupper måste försvinna och endast till en del ersättas av natriumatomer.

3. Slutsatser

Olika metoder har rapporterats som gör det möjligt att framställa starka material ur kaolinit. Ofta har då kaoliniten kombinerats med ett basiskt material, t ex soda, natriumhydroxid eller kalciumhydroxid.

Genom att metoderna är helt empiriska vet man egentligen inte vad som händer. Vill man veta vad man fått fram måste man med särskilda analysmetoder söka klarlägga vilka substanser som bildats.

Alternativt kan man i stället fastställa vilka egenskaper de nybildade materialen har, t ex hållfasthet, porositet, beständighet mot lösande eller på annat sätt skadliga angrepp. Man lämnar då till framtidens forskning att klara ut vilka substanser man framställt.

Detta är heller ingenting man behöver skämmas för, eftersom åtskilliga framsteg inom olika områden under historiens lopp gjorts, utan att man vid tidpunkten för framsteget kunnat säga vad man i detalj åstadkommit.

REFERENSLITTERATUR

Böcker

Bárta R., 1961, Chemie a technologie cementu, (Nakladatelství CSAV), Prag

Billmeyer Jr, F. W., 1971, Textbook of polymer science, 2:d ed, (John Wiley & Sons), N Y

Bridges E.M, World Soils (Cambridge University Press), 1970

Czernin W., 1964, Cementkemi för byggare, (Svenska Cementföreningen),

Franjetic, 1969, Betonschnellhärtung, (Bauverlag GMBH), Wiesbaden und Berlin

Ghost S.N., 1983, Advances in Cement Technology, (Pergamon Press),
avsnitt Sersale R., Aspects of the Chemistry of Additions, pp 537-567

Hägg Gunnar, 1963, Allmän och oorganisk kemi (Almqvist och Wiksell), Stockholm

Ingles O.G and Metcalf J.B, 1972, Soil Stabilization - Principles and Practice (Butterworths), Sydney

Lea F.M, 1970, The Chemistry of Cement and Concrete, Third Edition (Edward Arnold Ltd), G.B.

Noe-Nygaard A., 1962, Mineralogi, (Scandianavian Universitybooks), Munksgaard/Kobenhavn

Prigogine I. and Stengers I, 1985, Ordning ur kaos - människans nya dialog med naturen, andra upplagan, (Bokskogen),

Ray N.H., 1978, Inorganic Polymers, (Academic Press INC), London

Searle A.B and Grimshaw R.W, 1960, The Chemistry and Physics of Clays, third edition (Ernest Benn Limited), London

Rapporter, publ.serier

Ekblom A., 1986, Om hus av jord och lerhalm, (examansarbete, avd. för husbyggnadsteknik, CTH,) Göteborg

Forsberg E., 1973, Hydrotermal bindning av aluminiumoxid och undersökning av refraktära materials vätkbarhet, KTH, Inst. för Mineralberedningen, Stockholm

Hillerborg A., 1984, Kompendium i byggnadsmateriallära, FK, (avd. för bygg. mat, LTH), Lund

Hässler B., 1985, Hydrotermal agglomerering av järnmalm och andra industriella mineral (Kungliga Tekniska Högskolan), Stockholm

Lidström L., 1968, Surface and bond forming properties of quartz and silicate minerals and their application in mineral processing techniques, Acta Polytechnica Scandinavica, Ch 75, Stockholm

Reuterswärd L., 1984, A building is not a bus, Transfer and evaluation of building, (akam.avh., sekt.A, LTH), Lund

Ringsholt Thomas, 1976, Technical Report No 11 (UN Indonesia), Bandung

Young Francis J, 1984, Cement Research Progress 1983 - A Survey of the Scientific Literature on Cements Published During 1983, Prepared by Members of the Cements Division of American Ceramic Society (American Ceramic Society), 1984

Anonyma dokument med författarangivelse

George C.M., 1980, Aluminous Cements - A review of recent literature 1974-1979, (7th International Congress on Chemistry of Cement, Sub-theme 5) vol.1., pp 1/3-1/23, Paris

Takemoto K. and Uchikawa H., 1980, Hydration of pozzolanic cement, (7th International Congress on Chemistry of Cement sub-theme 4), Principal reports. vol.1, pp 2/2-2/29, Paris

Anonyma dokument

Att arbeta i jord och berg utomlands, 1983, (Byggforskningsrådet),

Concrete in Hot Countries, 1981 (International Seminar, Arranged by Skanska), Helsingör

Concrete in Hot Countries, 1986, FIP, STUVO, the Dutch member of group FIP

Plast teknisk ordlista, 1958, Techniska Nomenklatur publikationer, nr 30

Tidsskriftsartiklar

Aardt J.H.P.van and Visser S., 1977, Calcium Hydroxide Attack on Feldspars and Clays: Possible Relevance to Cement-Aggregate Reactions, Cement and Concrete Research, Vol 7, pp 643-648,

Akinmusuru J.O., 1984, Lateritic soil-cement bricks for rural housing, The Intern. Journal of Cement composites and Lightweight Concrete, No 3, Vol 6, pp 185-188

Arabi M. and Wild S., 1986, Microstructural development in cured soil-lime composites, Journal of Material Science 21 pp 497-503

Breval E., 1976, C3A Hydration, Cement and Concrete Research, Vol.6, pp 129-138,

Bosman H.J., Tambuyzen E., Paenhuys J., Ylen L. and Vancluysen J., 1973, Zeolite formation in the system $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, Advances in Chemistry Series 121, pp 179-188

Brosch H.-J. von and Ney P., 1980, Reaktionen der Hauptgemengteile von Lateriten mit Calciumhydroxid unter niedrighydrothermalen Bedingungen im Hinblick auf die Herstellung von Baustoffen in Entwicklungsländern,

Zement-Kalk-Gips 6(33) , pp 283-291,

Carraher Charles E. Jr., 1986, Inorganic Polymers, Polymer News, 1986, vol.11. pp 366-367,

Coad J.R.,1979, Parpaings en terre stabilisée à la chaux, Industrie Ceramique, No 733, 11/79, pp 726-730

Coad J.R.,1979, Lime Stabilised soil building blocks, Building Research

Davidovits J.,1979, Synthesis of new high-temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites, Annu.Pac.Tech.Conf.Tech.Disp, (tech.pap.)(Soc.Plust.Eng.)4, 151-154, Saint Quentin F-02100, Frankrike

Davidovits J., 1983, Alchemy and Pyramids, The book of stone v.1, Saint Quentin, Geopolymer Inst.

Denk G.von and Klein K. and Khodadadeh F. and Stamm R. and Tari E., 1979, Über die Reaktion von Kaolin mit Alkalilaugen bei Gegenwart von Alkali- oder Erdalkaliverbindungen, Z.Anorg.alg.Chem.459, pp 119-122,

Holm G., 1985, Kalkpelarmetoden - nya möjligheter, Bygg & teknik 8-9/85

Hässler B., Silica Dust and Olivine, 1984, Batiment International Nov./Dec. pp 373-377

Ibrahim D.M., 1976, Producing usable clay-lime bricks, Building Research and Practice sept./oct. 1976, pp 308-314

Jambor J. and Kujanova E., 1983, Zloženie, štruktúra a vlastnosti silikátových kompozitov (Samansättning, struktur och egenskaper hos silikátkompositer), Stavebnický časopis, 31, june/july, 589-600, Bratislava

Krönert W. and Wetzell K., 1973, Reaktionen von Erdalkalihydroxiden mit Tonmineralien, part 1-4, Part 4 in: Ziegelindustrie, No 2, pp 62-67

Mathur G.C., 1985, Improving Earth Houses, Building Research and Practice, (CIB), May-June 1985

Midgley H.G. and Midgley A., 1975, The Conversion of High Alumina Cement, Magaz. Concrete Res., 7, No 91, pp 59-77

Modry S. and Borovec Z., Pores Structure of Homoionic Kaolinite Sediments, J.of the Amer. Ceramic Society, vol. 53, No 5, p 292

Mohan Rai S.K. and Garg S.P., 1983, Building Bricks from Copper Mine Tailings, Indian Ceramics, 25 (12) , pp 223-226

Moorehead D.R., 1986, Cementation by the Carbonation of Hydrated Lime, Cement and Concrete Research, Vol 16, pp 700-708,

Nelson E.B. and Kalousek G.L., 1977, Effects of Na₂O on Calcium Silicate Hydrates at Elevated Temperatures, Cement and Concrete Research, Vol 7, pp 687-694,

Ringsholt T. and Hansen T.C., 1978, Lateritic Soil as a Raw Material for Building Blocks, American Ceramic Society Bulletin 57 (5) pp 510-516

Roy D.M. and Idorn G.M., 1982, Hydration, structure and properties of

blast furnace slag cement, mortars and concrete, ACI Journal, nov/dec 1982, pp 444-457

Sabatelli V. and Nastro A. and Mascolo G., 1977, Hydrothermal treatment of compacted lime-clay mixtures, Annali di Chimica, 67, pp 161-166

Sakiyama M. and Mitsuda T., 1977, Hydrothermal Reaction between C-S-H and Kaolinite for the Formation of Tobermorite at 180 d.C, Cement and Concrete Research, Vol 7., pp 681-686,

Vail J.W. and Wet J.D. de, Hydrogarnet Phase in Kaolinite-Lime-Water Slurries, J. of the Amer. Ceramic Society, Vol 55, No 8, p 432

Zhdanov S.P., 1971, Advances in Chemistry Series 101, Ed. Gould R.F., pp 20-24

Patent

Davidovits J., 1976, , Verfahren zur Agglomerierung von zusammenpressbaren mineralischen Materialien in Form von Pulver, Partikeln oder Fasern , Bundesrepublik Deutschland Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 26 21 815

Hansen T.C. and Ringsholt T., 1974, Method for production of a building material on basis of laterite, Brit. Pat. No. 1 345 583, London

Kubota-Tekko, 1983, Hur man tillverkar en oorganisk skiva, Japan Kokai (Patentverket) Japansk Patent, 83-84, 155