

Duurzaamheid van beton met alkali-geactiveerde slak uit de jaren 50 - Het Purdocement

Maarten Vanooteghem

Promotor: prof. dr. Nele De Belie

Begeleiders: dr. ir. Elke Gruyaert, Anja Buchwald

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de ingenieurswetenschappen: bouwkunde

Vakgroep Bouwkundige Constructies

Voorzitter: prof. dr. ir. Luc Taerwe

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur

Academiejaar 2010-2011



Woord vooraf

Ik zou alle mensen willen bedanken die hebben bijgedragen aan het tot stand komen van mijn masterthesis:

- In de eerste plaats mijn promotor prof. dr. ir. N. De Belie
- Mijn thesisbegeleidster dr. ir. E. Gruyaert voor alle hulp bij het onderzoek en schrijven van mijn thesis.
- ASCEM en in het bijzonder dr. ing. Anja Buchwald, voor het aanreiken van het onderwerp en alle hulp bij het onderzoek.
- ASTRAZENECA en in het bijzonder Peter Browaeyts voor de toestemming om boorkernen te nemen in het gebouw ‘Les ateliers Delle’ te Ukkel.
- De mensen van het bestuurscomité van de Royal Building en in het bijzonder de voorzitter Ralph Timberlake voor alle informatie die hij mij heeft bezorgd.
- Alle medewerkers van het Laboratorium Magnel voor Betononderzoek voor de technische ondersteuning.
- Alle andere mensen van diverse bedrijven en instellingen die op één of andere manier hebben bijgedragen aan het welslagen van dit onderzoek.

Toelating tot bruikleen

De auteur geeft de toelating deze scriptie voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de scriptie te kopiëren voor persoonlijk gebruik.

Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze scriptie.

“The autor gives permission to make this master dissertation available for consultation and to copy parts of this master dissertation for personal use.

In the case of any other use, the limitations of the copyright have to be respected, in particular with regard to the obligation to state expressly the source when quoting results from this master dissertation.”

11 augustus 2011

Maarten Vanooteghem

Overzicht

Titel: Duurzaamheid van beton met alkali-geactiveerde slak uit de jaren 50 – Het Purdocement

Auteur: Maarten Vanooteghem

Promotor: prof. dr. ir. N. De Belie

Begeleiders: dr. ir. E. Gruyaert, dr. ing. A. Buchwald

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van Master in de ingenieurswetenschappen: bouwkunde

Vakgroep Bouwkundige Constructies

Voorzitter: prof. dr. ir. L. Taerwe

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur

Universiteit Gent

Academiejaar 2010-2011

Samenvatting

Deze scriptie handelt over Purdocement, een alkali-geactiveerd slakkencement, ontwikkeld in de jaren '50 door Arthur Oscar Purdon. Door onderzoek in verschillende archieven van Belgische bedrijven en instellingen kon de geschiedenis van 'Le Purdociment', het bedrijf die Purdocement op de markt bracht, achterhaald worden. Met behulp van een lijst van gebouwen die werd teruggevonden in een interview met de weduwe van A.O. Purdon in 1985, was het mogelijk een aantal gebouwen op te sporen waar Purdocement aanwezig is. In één van deze gebouwen, 'les ateliers Delle' in Ukkel werd op een bepaalde plaats, ernstige betonschade vastgesteld aan het betonnen balkenrooster. Door het lek slaan van de bloembakken op het bovenliggende verdiep werd het beton constant aan vochttransport blootgesteld. Dit, samen met de grote carbonatatie diepte in het beton, zorgde ervoor dat de wapening ging corroderen en het beton ernstig aangetast werd. Er werden boorkernen uit de onbeschadigde zone en brokstukken uit de beschadigde zone ontnomen voor verder onderzoek. Analyse van het aangetroffen beton toonde aan dat Purdocement geringe

weerstand biedt tegen carbonatatie. De resterende druksterkte van de onderzochte betonkernen was wel nog hoog.

Ook werden er documenten teruggevonden waarin melding werd gemaakt van de slechte weerstand van Purdocementbeton in vergelijking met Portlandcementbeton tegen betonerosie ten gevolge van rondrijdend verkeer in een parking.

Experimenteel onderzoek toonde aan dat de sterkte-ontwikkeling van alkali-geactiveerde slakkencementmortels, bij het gebruik van verschillende types slak en activatoren zeer uiteenlopende resultaten geeft. De druksterktes die werden bekomen met alkali-geactiveerde slakkencementmortels bleken laag te zijn in vergelijking met Portlandcement referentiemortels en resultaten uit de literatuur. Isotherme calorimetrie van de verschillende cementpasta's toonde een zeer uiteenlopend verloop van de warmteproductie bij het gebruik van verschillende slakken of activators. Met behulp van versnelde carbonatatieproeven en chloride indringingsproeven op betonmonsters werd vastgesteld dat beton op basis van alkali-geactiveerd slakkencement een slechtere weerstand biedt tegen carbonatatie maar een goede weerstand tegen chloride indringing.

Trefwoorden: Purdon, Purdocement, alkali-activatie, hoogovenslak, duurzaamheid

Durability of concrete with alkali-activated blast furnace slag from the 50's - Purdocement

Maarten Vanootehem

Supervisor: prof. dr. ir. N. De Belie

Abstract - Purdocement, a NaOH-activated slag cement, was developed in the 50's by Arthur Oscar Purdon, one of the founding fathers of alkali activated slag cement. During this research buildings, made with Purdocement, were visited and studied. Extracted samples showed high mechanical strength, but there were some problems regarding carbonation of the concrete. Also problems were reported about the bad resistance against traffic wearing of Purdocement concrete in comparison with ordinary Portland cement concrete.

Keywords - Purdon, Purdocement, alkali-activation, blast furnace slag, durability

I. INTRODUCTION

It is generally accepted, that the industrial manufacturing of alkali-activated blast furnace slags started in the beginning of the 60's in Soviet Union [1]. Only a few people know that alkali-activated concrete was already produced in Belgium (Brussels), 10 years earlier in a company called 'Le Purdociment'. The cement, called 'Purdocement' was developed by Arthur Oscar Purdon, generally accepted as one of the pioneers in the research of alkali-activated slag cements.

II. HISTORICAL REVIEW

A. A. O. Purdon and his Purdocement

A. O. Purdon is a British chemist, deceased in 1963. During his entire career, he worked and lived in Belgium. In 1922, he became member of the company SOFINA. There, he extensively investigated blast furnace slag cements. He discovered that slag can be more intensely activated by addition of caustic alkalies. In 1933 he published his first patents. After WW II, SOFINA decided to bring this new type of cement on the market in a pilot plant 'Le Purdociment'. By its high percentage of blast furnace slag (> 90%) in comparison with traditional Belgian blast furnace slag cements (~70%), and the absence of Portland clinker, this cement is cheaper in production. This had to become the trump of this new kind of cement.

On the first of July, 1952, plc 'Le Purdociment' was opened. Soon, it became clear that the production capacity of the factory was too limited to get a positive turnover. Though sales kept rising, 3 years after the opening, 'Le Purdociment' had only a distribution of 375 tons a month, while 600 tons was needed to reach break-even.

The existence of this new type of cement and the plans of 'Le Purdociment' worried the existing cement manufacturers. In 1956, SOFINA, the main shareholder of 'Le Purdociment' got an offer of 10 000 000 BEF from CIMBEL (an association, which defends the interests of the Belgian cement

manufacturers) to stop their activities. On 2 May, 1957, 'Le Purdociment' accepted that offer and went in liquidation

B. Composition of Purdocement

If blast furnace slag is mixed with water, it sets very slowly. Therefore, slags were often mixed with a quarter of their weight with lime. Later, slags were also mixed with Portland clinker to improve their properties. Still those cements were slow hardening [2].

Purdon developed a slag cement with high early strength. He discovered that blast furnace slag can be activated more intensely by adding caustic alkalies such as NaOH or KOH [3] than by adding lime or Portland clinker. It is possible to add NaOH directly to the cement or to let it be formed at the moment of cement wetting. This is done by adding chemicals to the cement which form NaOH such as Na_2CO_3 en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, following Eq (1)



Also other chemicals such as Na_2SO_4 could be used as a substitute for Na_2CO_3 [2]. 'Le Purdociment' produced two types of cement, cement type 'P' containing a small amount of Portland cement (PC) and cement 'C', which contained a small amount of lime. In both cements Na_2SO_4 was used (Table 1).

Table 1 Probable compositions of Purdocement

	Slag	PC	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Na_2SO_4
Type P	91%	5%		4%
Type C	91%		5%	4%

C. Properties of Purdocement

From archives and documents of several companies, different notes were found back about the properties of Purdocement. Most notes match with generally known problems of alkali-activated slag cements. The most important characteristics are listed:

- High strength development in the first 24 hours.
- High shrinkage, especially when hardened in dry air
- Problems with efflorescence on the concrete
- Lower hydration heat in comparison with Portland cement
- Purdocement type C showed very good resistance against salt en sulfated water.
- Low permeability

In a parking building in Brussels, problems were reported with Purdocement shortly after the building was taken into use. Parts of the concrete floors which were composed of

Purdacement showed signs of concrete erosion, due to the circulation of vehicles in the parking. Those problems were not noticed on the parts of the floor which were made with Portland cement.

III. EXPERIMENTAL STUDY ON CONCRETE SAMPLES

A. Extracted concrete samples

In 'les ateliers Delle' in Ukkel (Brussels), serious concrete damage was found on slabs supported by beams in one part of the beams at the ground floor. This was caused by water leakage coming from the indoor gardens on the next floor. There are red/brown discolorations spotted on the concrete and the coating and pieces of concrete had fallen off on several places. On one place, the reinforcement was already visible. Concrete samples were taken from the beams in the damaged zone and also cores ($\varnothing$ 100mm, L~120mm) were taken in undamaged beams.

B. Analysis of the concrete samples

While there is no absolute certainty that the concrete which was found in 'les ateliers Delle' is Purdocement, analysis of the concrete samples had to be done. ^{29}Si NMR spectra showed increased $\text{Q}_2(1\text{Al})$ peaks and a spectrum which was very similar to that of other NaOH-activated slag cements. With SEM(EDS) unusual high sodium and sulfate contents were found in the concrete of the damaged zone. Probably those constituents leached out of the concrete and concentrated in the lower zone of the beams. Results show that, as expected, the concrete is made with Purdocement.

Table 2 SEM (EDS) composition of the binder in damage zone of the concrete in 'Les ateliers Delle' (%)

Ca	Na	Si	S	Al	C	Mg
30,4	22,5	19,4	10,8	10,1	3,6	2,4

C. Properties of the concrete samples and cores

The concrete cores were almost entirely carbonated, with only few uncarbonated spots at the center of the cores. Carbonation depth was everywhere larger than 46 mm (remark that carbonation can occur from both sides of the core). The steel reinforcements were located in the carbonated zone. Because of the wet conditions, the steel reinforcements can thus easily corrode.

Carbonation is certainly the main problem, but there could be some other damage mechanisms, attacking the concrete. Because the water was coming from indoor gardens, fertilizer could be used in the gardens. So it is possible that chlorides and sulfates are present in the leaking water. Analyzing the chloride content with RCT & RCTW in the damaged zone showed a higher chloride content than in the undamaged concrete, but still concentrations were not high enough to cause serious concrete deterioration. SEM(EDS) analyses of the concrete samples in the damaged zone showed a high sulfate content. Still, it is more probable that those high concentrations are coming from the concrete itself.

Despite the problems with carbonation, the concrete showed high mechanical strength ($59,8 \pm 1,6 \text{ N/mm}^2$). Though, nor the original concrete composition, nor the initial 28-days mechanical strength was known, the concrete has a considerably higher strength than 28-days strength of other

Purdacement concretes ($42,5 \pm 0,4 \text{ N/mm}^2$), which Purdon had examined [4].

IV. EXPERIMENTAL STUDY ON SELF-MADE PURDCEMENT

A. Hydration of slag cements

Flexural and compression strength of cement mortar prisms were determined. Two different slags (Table 3) were used. The compression strength of mortars with slag 2 was almost twice the value, obtained for mortar with slag 1. The optimal concentration which was described by Purdon to be around 6-8% was not found back in experimental data. Only the flexural strength showed an optimum for both cements at around 10% NaOH. Compression strength raised degressive with raising NaOH concentration. Type C showed the best result of all tested cements and the 28-days compressive strength with slag 2 (25 N/mm^2) was much higher than that of type P (12 N/mm^2).

Table 3 Composition of used slags (%) and Blaine fineness (m^2/kg)

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Blaine
S1	41,24	36,37	9,83	7,41	394
S2	41,41	36,02	12,25	7,68	419

Isothermic calorimetry confirmed that slag 1 has very low hydraulic reactivity. The shapes of the hydration production ratecurves with time showed great differences in function of used slags and used activators. After 7 days, systems with slag 2 and $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ showed much lower cumulative heat production than systems activated with $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ or NaOH.

B. Accelerated durability tests on self made concrete

Also accelerated durability tests were performed on 6% ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$) activated slag concrete and normal Portland cement concrete. It has to be mentioned that the slag concrete, due to the use of slag 1, had very low mechanical strength in comparison with Portland cement concrete. Rapid chloride migration tests (CTH) showed that the alkali-activated concrete has, despite the poor concrete quality, much higher resistance against chloride migration. Accelerated carbonation tests confirmed that the alkali-activated concrete is much more vulnerable for carbonation.

V. CONCLUSIONS

Research on ~55 year old concretesamples, taken from buildings made with Purdocement concrete showed that Purdocement is very vulnerable to carbonation, but still had a relatively high remaining mechanical strength. Most reported properties of Purdocement match with generally known properties of alkali-activated slag cements.

REFERENCES

- [1] Fernandez – Jiménez, A., Palomo, J. G., Puertas, F. (1999). 'Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behaviour', Cement and Concrete Research, 29: 1313 – 1321.
- [2] Purdon, A. O. (1940). 'The action of alkalis on blast-furnace slag' Journal of the Society of Chemical Industry, 59: 191 – 202.
- [3] Purdon, A. O. (1934). Westminster, Patent UK 427,227
- [4] Purdon, A. O. (1956). 'La fabrication de liants hydrauliques à partir du laitier de haut-fourneau broyé avec de faibles quantités de chaux et de sels sodiques'

Inhoudsopgave

WOORD VOORAF	I
OVERZICHT	II
EXTENDED ABSTRACT	IV
INHOUDSOPGAVE	VI
LIJST MET AFKORTINGEN EN SYMBOLEN	VIII
HOOFDSTUK 1: INLEIDING	1
HOOFDSTUK 2: HISTORISCHE ACHTERGROND VAN A. O. PURDON EN HET PURDOCEMENT	3
2.1 Inleiding	3
2.2 Een historische zoektocht naar het archief van ‘Le Purdociment’	3
2.3 De geschiedenis van het Purdocement	4
2.4 Wat is Purdocement	7
2.5 Samenstelling van het Purdocement	11
2.6 Eigenschappen van het Purdocement	14
HOOFDSTUK 3: ALKALI-GEACTIVEERD SLAKKENCEMENT	20
3.1 Inleiding	20
3.2 Alkali-activators?	20
3.2.1 Natriumhydroxide	21
3.2.2 Natriumcarbonaat	22
3.2.3 Natriumsulfaat	22
3.3 Hoogovenslak	23
3.4 Hydratatie	26
3.4.1 Hydratatie van alkali-geactiveerd slakkencement	26
3.4.2 Hydratatie van het Purdocement	28
3.4.3 Hydratatiewarmte	29
3.5 Duurzaamheid van alkali-geactiveerd slakkencement	33
3.5.1 Inleiding	33
3.5.2 Duurzaamheidskarakteristieken	33
3.6 Besluit	42
HOOFDSTUK 4: ZOEKTOCHT NAAR HET PURDOCEMENT	43
4.1 Inleiding	43
4.2 Verdere uitwerking van de lijst “la visite à madame Purdon”, 28 augustus 1985	43
4.3 Niet teruggevonden bouwwerken	44
4.4 Hoek tussen Breydelstraat nr 9 en Oudergemlaan nr 15	46
4.5 Royal building	46
4.6 Koning overwinnaarplein nr 12 en 13	48
4.7 Parking 58, Brussel	49
4.8 Les ateliers DELLE in ukkel	54
4.8.1 Waarneming	55
4.8.2 Schademechanisme	56
4.8.3 Besluit	59
4.9 Besluit	60
HOOFDSTUK 5: BEPALING VAN DE MATERIAALKARAKTERISTIEKEN VAN DE BETONSAMPLES	61
5.1 Inleiding	61
5.2 Chemische analyse van het aangetroffen beton	61
5.3 Reststerkte van de betonkernen uit ‘Les ateliers Delle’	69
5.4 Carbonatatie diepte	71
5.5 Chloridengehalten	74
5.5.1 Methode	74
5.5.2 Resultaten en discussie	76
5.6 Vacuüm waterabsorptie	78
5.6.1 Methode	78
5.6.2 Resultaten en discussie	78
5.7 Besluit	80
HOOFDSTUK 6: EXPERIMENTELE BEPALING VAN DE KARAKTERISTIEKEN VAN ZELFGEMAAKT ALKALI-GEACTIVEERD SLAKKENCEMENT	81
6.1 Inleiding	81
6.2 Samenstelling van de gebruikte cementpasta’s, mortels en betonmengelingen	82
6.2.1 Hoogovenslak	82

6.2.2	Portland cement.....	83
6.2.3	Activatoren	84
6.2.4	Samenstelling cementpasta's.....	85
6.2.5	Samenstelling mortelprisma's	88
6.2.6	Samenstelling betonmonsters	93
6.3	<i>Sterkte-ontwikkeling van de cementmortelprisma's</i>	96
6.3.1	Methode.....	96
6.3.2	Resultaten en discussie	96
6.3.3	Besluit	105
6.4	<i>Sterkte-ontwikkeling van de betonproefstukken</i>	106
6.5	<i>Isotherme calorimetrie van cementpasta's</i>	107
6.5.1	Methode.....	107
6.5.2	Resultaten en discussie	108
6.5.3	Besluit	113
6.6	<i>Versnelde chlorideproef op betonmonsters</i>	114
6.6.1	Methode.....	114
6.6.2	Resultaten en discussie	116
6.7	<i>Versnelde carbonatatietoets op betonmonsters</i>	118
6.7.1	Methode.....	118
6.7.2	Resultaten en discussie	119
HOOFDSTUK 7:	ALGEMEEN BESLUIT	123
BIJLAGEN		126
BIJLAGE A.	EIGENSCHAPPEN PURDOCEMENT (ARCHIEF CBR).....	126
BIJLAGE B.	LIJST "LA VISITE A MADAME PURDON"	128
BIJLAGE C.	PLAATS ONTNOMEN MONSTERS ' PARKING 58 '	130
BIJLAGE D.	PLAATS ONTNOMEN MONSTERS ' PARKING 58 '	131
REFERENTIES		132
LIJST MET FIGUREN		138
LIJST MET TABELLEN		140

Lijst met afkortingen en symbolen

AFKORTINGEN

BEF	Belgische frank	SEM	Scanning elektron microscopy
Ca/Si	Calcium – silicium verhouding	SOFINA	Société Financière de Transports et d'Entreprises Industrielles
CBR	Cimenteries et Briqueteries Réunies	w/s	Water-slak verhouding
CIMBEL	La Cimenterie Belge	w/c	Water-cement verhouding
C/S	caliciumoxide –siliciumoxide verhouding	XRD	Röntgen diffractie
EDS	Energiedispersie Röntgen spectroscopie	Q _n	Fasen van de silicaten in NMR spectrum, verbonden met n zuurstomatomen die een brug vormen naar andere silicium atomen
LPC	Le Purdociment	Q _n (xAl)	Fasen van de silicaten in NMR spectrum, verbonden met n zuurstomatomen die een brug vormen naar n andere silicium of aluminium atomen, waarvan x aluminium atomen.
MAS	Magic angle spinning		
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy		
PC	Portland cement		
RCT	Rapid chloride test		
RCTW	Rapid chloride test (water oplosbaar)		
RV	relatieve vochtigheid		

CEMENT CHEMIE

A	Aluminium oxide (Al ₂ O ₃)	C ₂ ASH ₈	Stratlingiet
C	Calcium oxide (CaO)	C ₂ AS	Gehleniet
H	Water (H ₂ O)	CS ₂ H ₃	Calcium disilicaat hydraat
S	Silicium oxide (SiO ₂)	C ₂ AH ₈	Dicalcium aluminaat hydraat
CSH	Calcium silicaat hydraten	AFt	Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -tri
CSAH	Calcium silicaat aluminaat hydraat	AFm	Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -mono
C ₃ A	Tricalcium aluminaat (Celiet)	C ₃ A·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	Ettringiet
C ₃ S	Tricalcium silicaat (Aliet)	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O	Friedels zout
C ₄ AH ₁₃	Tetra calcium aluminaat hydraat		

GRIEKSE SYMBOLEN

ϕ	Porositeit [%]	$\phi_{105^{\circ}\text{C}}$	Porositeit na het drogen bij 105°C [%]
$\phi_{40^{\circ}\text{C}}$	Porositeit na het drogen bij 40°C [%]		

ROMEINSE SYMBOLEN

A	Doorsnede [mm ²]	L	Lengte [mm]
A	Carbonatatiecoëfficiënt [-]	L	Dikte van het proefstuk [m]
A _{omgeving}	Carbonatatiecoëfficiënt in gewone lucht [mm/d ^{0,5}]	m _l	Onder water massa [kg]
A _{versneld}	Versnelde carbonatatiecoëfficiënt [mm/d ^{0,5}]	m _s	Verzadigde massa [kg]
B	Breedte [mm]	m _d	Droge massa [kg]
c _d	Chloride concentratie waarbij het kleur verandert [N]	n	Steekproefgrootte [-]
C _{omgeving}	Vol% CO ₂ in gewone lucht [%]	q	Ogenblikkelijke warmteproductie [J/gh]
C _{versneld}	Vol% CO ₂ bij de versnelde carbonatatieproef (10 %)	Q	Cumulatieve warmteproductie [J/g]
c ₀	Chloride concentratie in de NaCl oplossing [~2N]	R	Gasconstante [8,314 J/(K·mol)];
D	Diepte [mm]	T	Gemiddelde waarde van de begin en eind temperatuur in de bak [K];
D _{nssm}	Non-steady-state migratie coëfficiënt [m ² /s]	t	Duurtijd van de test [s]
f _{cx}	Druksterkte [N/mm ²]	U	Absolute waarde van de toegepaste spanning [V]
f _{ccub200}	Kubische druksterkte van een kubus met zijde 200 mm [N/mm ²]	x _d	Gemiddelde waarde van de penetratiediepte [m]
f _{ccub150}	Kubische druksterkte van een kubus met zijde 150 mm [N/mm ²]	x _{versneld}	Carbonatatie diepte bij een versnelde carbonatatieproef [mm]
F	Maximale belasting bij bezwijken[N]	x _{omgeving}	Carbonatatie diepte in gewone lucht [mm]
F	Faraday constante [9.648 x 10 ⁴ J/(V·mol)];	Z	Zijde kubus [mm]
h	Hoogte [mm]	z	Absolute waarde van de ion valentie
H _{kern}	Hoogte van de kern [mm]		

Hoofdstuk 1: Inleiding

Alkali-geactiveerd slakkencement werd, na de uitvinding ervan, vooral in China en de voormalige Sovjet-Unie op industriële schaal toegepast. De meeste bronnen over dit type cement zijn dan ook geschreven in het Russisch of Chinees en zijn daardoor niet of moeilijk toegankelijk voor veel westerse onderzoekers. Sinds de laatste 20 jaar, hebben alkali-geactiveerd cement en beton wereldwijd de aandacht getrokken, door hun lage energievereiste, hun hoge sterkte en goede duurzaamheid, in vergelijking met Portland cement. De zeer grote jaarlijkse productie van vliegashoudend cement, hoogovenslak en andere industriële afvalproducten, maken van dit cement een “groen” cement en zijn een belangrijke drijfveer voor de verdere ontwikkeling ervan (Shi et al, 2006).

De historische ontwikkeling van alkali-geactiveerd slakkencement wordt in verschillende bronnen uitgebreid beschreven. De verschillende bronnen zijn het echter oneens over wie de eerste stap heeft gezet in de ontwikkeling van dit type cement. Toch zijn ze het op één punt eens: Purdon is één van de pioniers van alkali-geactiveerd slakkencement en hij heeft een grote bijdrage geleverd tot de ontwikkeling van dit type cement (Torgal et al, 2008, Shi et al, 2006).

De meeste onderzoeken op duurzaamheid van alkali-geactiveerde slakkencement worden uitgevoerd in het laboratorium door monsters onder te dompelen in bepaalde agressieve oplossingen en op bepaalde tijdstippen de evolutie van de aantasting te meten. Bij dergelijk onderzoek wordt geen rekening gehouden met bepaalde effecten, zoals de weersinvloed, op de microstructuur en de duurzaamheid van het beton. Er werden reeds duurzaamheidsstudies uitgevoerd op portland/slakkenbeton onder bepaalde omgevingstoestanden, maar vergelijkbare onderzoeken op beton op basis van alkali-geactiveerd slakkencement zijn schaars. (Mohammed et al., 2002, 2004 (1), 2004(2); Xu et al, 2008) Van deze onderzoeken werden de meeste uitgevoerd in voormalige Sovjet landen, waarvan weinig werk werd vertaald in het Engels. (Shi et al, 2006)

Xu et al (2008) onderzochten slakkenbeton, geactiveerd door carbonaten of carbonaat/hydroxide mengsels, vervaardigd tussen 1964 en 1982. In de voormalige Sovjet Unie werden bij het vormen van slakkenbeton, de slakken van hoogovens gewoon vermalen en geactiveerd zonder voorafgaandelijk te verfijnen en te zuiveren. Ook de activators die gebruikt werden, waren industriële bijproducten met een hoog onzuiverheidsgehalte. Dit zorgde voor een grote heterogeniteit in samenstelling van de

verschillende mengelingen. (Xu, 2008). Door de hogere kwaliteit van de slakken en activators die in die tijd in België werden vervaardigd, zou 'Le Purdociment' minder grote variaties vertonen in chemische samenstelling. Het Purdocement werd reeds vervaardigd in de periode 1952-1959. Daardoor kan gesteld worden dat dit cement, mede door zijn leeftijd, en door zijn samenstelling zeer uniek is en dus belangrijk is om verder te onderzoeken.

Hoofdstuk 2: Historische achtergrond van A. O. Purdon en het Purdocement

2.1 Inleiding

Internationaal wordt aangenomen dat het industrieel vervaardigen van cement op basis van alkali-geactiveerde hoogovenslakken begin jaren 60 startte in de Sovjet-Unie (Fernández-Jiménez et al, 1999). Weinigen zijn echter op de hoogte van het feit dat alkali-geactiveerd slakkencement in België reeds 10 jaar eerder op de markt werd gebracht in een bedrijf genaamd ‘Le Purdociment’. Deja (2006) vermeldt zelfs expliciet in zijn werk dat Purdon in 1940 alkali-geactiveerd slakkencement ontwikkelde maar dat dit niet tot een industriële toepassing heeft geleid. ‘Le Purdociment’ werkte samen met één van de grondleggers van alkali-geactiveerd slakkencement: Arthur Oscar Purdon.

Deze masterthesis omvat een historische studie naar de achtergrond van A. O. Purdon en de geschiedenis van zijn Purdocement. Opzoekingswerk werd verricht in verschillende archieven van Belgische instellingen of bedrijven die een band hadden met ‘Le Purdociment’, of actief zijn in de Belgische cementsector. Er werd getracht een zo volledig mogelijke bundeling te maken van alle gegevens die werden teruggevonden over de geschiedenis van ‘Le Purdociment’ en het leven en werk van A. O. Purdon.

Als er in de tekst gesproken wordt van ‘Le Purdociment’ gaat dit over het bedrijf, bij het gebruik van het woord ‘Purdocement’ wordt het cement bedoeld dat door ‘Le Purdociment’ geproduceerd werd.

2.2 Een historische zoektocht naar het archief van ‘Le Purdociment’

In een eerste stap van het onderzoek werd getracht het archief van ‘Le Purdociment’ terug te vinden. Dit archief zou zeer veel informatie kunnen opleveren over de chemische samenstelling en de eigenschappen van het Purdocement. Het enige aanknooppunt dat er was, waren nota’s van een interview met de weduwe van A.O. Purdon uit 1985. Daarin werd vermeld dat ‘Le Purdociment’ een proeffabriek was van SOFINA (Société Financière de Transports et d’Entreprises Industrielles) dat in 1957 werd opgekocht door CBR (Cimenteries et Briqueteries Réunies La Bonne Espérance). CBR en SOFINA bestaan nog steeds en zijn tegenwoordig toonaangevende bedrijven in hun sector. Aanvankelijk werd er

vanuit gegaan dat het archief van ‘Le Purdociment’ zich logischerwijs in het archief van CBR zou bevinden. Het archief van CBR is opgeslagen in het Belgisch rijksarchief en ligt in een depot in Anderlecht. Op aanvraag kunnen bepaalde documenten ingekeken worden. Het archief van CBR werd uitgebreid doorzocht, maar het archief van ‘Le Purdociment’ werd niet teruggevonden. Wel werden er, in opdracht van CBR uitgevoerde onderzoeksrapporten aangetroffen, die handelden over het Purdocement. Daarin staat zeer veel interessante documentatie over het Purdocement.

Doordat het archief van ‘Le Purdociment’ nog niet was gevonden, werd het archief van SOFINA opgespoord en doorzocht. In dit archief werd een hele map met verschillende jaarrapporten, contracten, correspondentie en bedrijfseconomische gegevens teruggevonden over ‘Le Purdociment’. Hieruit bleek dat ‘Le Purdociment’ niet werd opgekocht door CBR maar in vereffening was gegaan. Het echte archief van het cementbedrijf was echter niet aanwezig in het archief van SOFINA. In één van de brieven uit het archief werd het volgende vermeld:

Het faillissement van het vennootschap ‘Le Purdociment’ werd afgesloten op 16 november 1966. Het vennootschap is dus definitief gestopt met bestaan op deze datum. Zijn boeken en documenten zullen worden bewaard in de hoofdzetel van SOFINA gedurende een duur van minstens 5 jaar.

Brussel, 16 november 1966

Aangezien het archief van ‘Le Purdociment’ niet teruggevonden werd in het archief van SOFINA wordt vermoed dat deze documenten niet verder bewaard zijn of verloren zijn gegaan in de tijd.

2.3 De geschiedenis van het Purdocement

A. O. Purdon is een Brit, overleden in december 1963. Hij behaalde een diploma ‘chemie’ aan de Universiteit van Leeds en was lid van de ‘ROYAL INSTITUTE OF CHEMISTRY’ in Londen. Hij begon zijn carrière bij grote Brusselse aannemers. In 1922 is hij onderzoeker geworden bij het genootschap SOFINA. Daar deed hij onderzoek naar cement op basis van hoogovenslak. Hij vond dat slakken beter kunnen geactiveerd worden door toevoegen van caustische alkaliën. In 1933 heeft hij zijn eerste brevetten gepubliceerd. Na

de oorlog werd besloten om dit cement op de markt te brengen. Dit cement bevat een zeer groot percentage slakken in vergelijking met ander hoogovencement.

Hoogovenslak is een bijproduct van de hoogovens en is relatief goedkoop. Tabel 1 toont een prijsraming van 25 juli 1949 waarin de kosten werden vergeleken van de basisproducten van gewoon hoogovencement met Purdocement. Niet tegenstaande de samenstelling mogelijks afwijkt van de werkelijke samenstelling illustreert het wel duidelijk de goedkope grondstofprijs van dit cement. De goedkope prijs moest de belangrijkste troef worden van dit nieuw type cement!

Tabel 1: Prijsvergelijk hoogovencement en purdocement (archief SOFINA, 1949)

A. Hoogovencement	%	Prijs per ton (BEF)	Prijs per ton (BEF)
Hoogovenslak	68	70	47,5
Portland klinker	30	500	150,0
Gips	2	250	5,0

			202,5
B. Purdocement			
Hoogovenslak	93,5	70	65,0
Gebluste kalk	2,5	107	3,0
Zout	2,5	581	14,5
Natriumsulfaat	1,5	1500	22,5

			105,0

Er werd een totale kostprijs berekend van 340 Frs per ton. Om concurrentieel te zijn met traditioneel hoogovencement en een gemakkelijke distributie te verzekeren werd een verkoopprijs voorgesteld van 400 Frs per ton. De uiteindelijke verkoopprijs van purdocement zou 500 Frs per ton bedragen.

SOFINA was eigenaar van de brevetten 'Purdon' voor het procédé om een cement te fabriceren waarbij een mengeling van gegranuleerde hoogovenslakken en diverse activators simultaan worden vermalen. Om deze brevetten uit te voeren, heeft SOFINA in samenwerking met 'Les Ciments de Bruxelles' op 1 juli 1952 nv 'Le Purdocement' gesticht met een kapitaal van 1 miljoen BEF. Hiervan bezat SOFINA 55% van de aandelen en 'Les Ciments de Bruxelles' 45%. De installaties, nodig voor het produceren van het Purdocement, behoorden voor een groot deel toe aan 'Les Ciments de Bruxelles'. 'Le

Purdociment' kreeg van SOFINA de exclusieve licentie voor de exploitatie in België van dit nieuw type cement. Al vlug werd duidelijk dat de productiecapaciteit van de fabriek te beperkt was om een voldoende grote afzet te krijgen en winstgevend te zijn. Het cement werd dus met verlies geproduceerd. SOFINA heeft tijdens het bestaan van 'Le Purdociment' nog voor meer dan 2 000 000 BEF tussengekomen omdat het kapitaal van 'Le Purdociment' verschillende malen volledig opgebruikt was. Ook al steeg de verkoop van het Purdocement continu, toch werd er in 1955, 3 jaar na oprichting, nog maar een gemiddelde afzet van 375 ton per maand gerealiseerd. Het break-even punt bereikte men slechts bij een maandelijkse afzet van ongeveer 600 ton. Om de fabricagekosten te verlagen, wou men, met de samenwerking van een vennootschap van metaalverwerkende producenten van hoogovenslak, een veel belangrijker vennootschap oprichten die in staat was om een fabriek te bouwen met een gepaste capaciteit. Er werden verschillende malen gesprekken aangeknoopt met diverse bedrijven om een nieuwe fabriek met een veel grotere productiecapaciteit op te richten. Aan deze projecten werd echter geen gevolg gegeven omdat gevreesd werd voor een onvoldoende grote interesse vanwege de consumenten voor dit nieuw type cement. Het bedrijf LES FORGES DE CLABECQ, dat aanvankelijk sterk was geïnteresseerd in het project om een nieuwe fabriek te bouwen met een capaciteit van 30 000 ton per jaar, hebben uiteindelijk ook afgehaakt.

Reeds van bij de oprichting volgden verschillende grote Belgische cementbedrijven de activiteiten van 'Le Purdociment' op de voet. De plannen van SOFINA en 'Le Purdociment' om een grote nieuwe fabriek te bouwen voor het produceren van het Purdocement zorgde voor ongerustheid. In december 1956 deed CIMBEL een bod van 10 000 000 BEF opdat 'Le Purdociment' zou stoppen met de exploitatie van het Purdocement in de BENELUX. CIMBEL (La Cimenterie belge) is een overkoepelende vereniging van verschillende Belgische cementbedrijven. Doordat de geplande projecten niet konden doorgaan en 'Le Purdociment' in zijn huidige toestand niet winstgevend was, werd beslist om op dit voorstel in te gaan. Op 2 mei 1957 werd een overeenkomst gesloten tussen CIMBEL, SOFINA en 'Le Purdociment'. Hieronder worden de belangrijkste punten uit dit contract kort vermeld:

- SOFINA geeft aan CIMBEL zijn exclusieve licentie tot het uitvoeren van de Belgische brevetten 395.866, 400.255, 454.278 en 546.884 in België, de Nederlandse brevetten in Nederland en in het algemeen voor alle Belgische, Nederlandse en Luxemburgse brevetten welke ze in haar bezit heeft en die gaan over het procédé dat Purdon heeft ontwikkeld.

- SOFINA geeft al het materiaal van het cementbedrijf dat aan SOFINA toebehoorde in de fabriek van Laken aan CIMBEL.
- SOFINA behoudt wel het recht om in andere landen dan de BENELUX brevetten aan te vragen voor dit cement.
- SOFINA wordt verboden om in de BENELUX steun te bieden, direct of indirect, aan iedere persoon of vereniging die zich bezighoudt met de productie van Purdocement.
- SOFINA houdt wel de bevoegdheid om tot 30 juni 1958 in de fabriek in Laken een hoeveelheid van maximum 3000 ton te produceren, enkel tot demonstratief doel voor geïnteresseerde bedrijven, om zo een exploitatielicensie te krijgen in landen die geen deel uitmaken van de BENELUX
- ‘Le Purdociment’ moet in vereffening gaan en voor 31 december 1958 sluiten.
- CIMBEL moet 10 000 000 BEF betalen, waarvan 1 500 000 BEF voor LES CEMENTS DE BRUXELLES en 8 500 000 BEF voor SOFINA

Iets meer dan 4 jaar, heeft ‘Le Purdociment’ in een cementfabriek in Laken in een proeffabriek met succes Purdocement geproduceerd. Op 16 november 1966 werd de vereffening van ‘Le Purdociment’ gesloten, en stopte het bedrijf officieel met bestaan.

2.4 Wat is Purdocement

Purdon is gekend als één van de grondleggers van alkali-geactiveerd slakkencement. Hij deed het eerste laboratoriumonderzoek naar de ontwikkeling van klinkerloos cement, dat bestond uit hoogovenslak en caustische alkali (Shi et al., 2006). In 1933 vroeg hij een patent aan op zijn uitvinding.

Slakken, gemengd met water verhardten zeer traag. Daarom werden de slakken vaak vermengd met een kwart van hun gewicht aan gebluste kalk. Later werden slakken ook gemengd met Portland klinker om de eigenschappen te verbeteren. Deze cementen gaven betere resultaten maar waren in vergelijking met Portland cement traag verhardend. Purdon ontwikkelde een cement met hoge vroege sterkte. Hij stelde vast dat slakken veel intenser kunnen worden geactiveerd door een oplossing van caustische alkali (natriumhydroxide of kaliumhydroxide) dan door kalk of Portland klinker en dat de vroege sterkte hoger is. Hij vond dat het niet noodzakelijk is om de caustische alkali zelf toe te voegen maar dat het

ook mogelijk is om caustische alkali op het moment zelf te vormen door reactie tussen bepaalde componenten. Dit wordt hierna besproken.

Bovendien stelde hij dat de aanwezigheid van natriumsilicaat of calciumfluoride de kwaliteit van deze cementmortels nog verbetert, maar dat deze stoffen niet absoluut noodzakelijk zijn. Dit cement leent zich ook, net als de huidige cementen, tot het toevoegen van kleine hoeveelheden gips om de verhardingstijd te regelen en zo te snelle verharding te vermijden. (Purdon, 1934)

Als gesmolten hoogovenslak snel afgekoeld wordt in water, krijgt het een gegranuleerde vorm en een veel hogere activiteitsgraad dan als de gesmolten hoogovenslak traag afkoelt. Trage luchtafgekoelde slak is vrijwel inert ten opzichte van Portland klinker en gebluste kalk en wordt niet gebruikt voor het realiseren van slakkencement. Het kan wel gebruikt worden als granulaat voor het vervaardigen van beton. Arthur Oscar Purdon stelde vast dat luchtgekoelde slakken niet inert zijn ten opzichte van caustische alkali. De reactie is wel minder intens. Hieruit volgt wel dat als een beton gemaakt wordt met een toeslagmateriaal, bestaande uit luchtgekoelde slakken, en een cementmortel die gemaakt is van gegranuleerde slakken, de activator niet enkel reageert met de snel gekoelde slakken uit het cement maar ook met de luchtgekoelde slakken. Het resultaat is een coherente massa die heel sterk kan worden. (Purdon, 1934)

De optimale concentratie van caustische alkali oplossing varieert licht bij verschillende slakken en moet experimenteel bepaald worden. Deze waarden vallen binnen volgende intervallen: (Purdon, 1934)

Natriumhydroxide-oplossing:	5% tot 8% NaOH t.o.v. mengwater
-----------------------------	---------------------------------

Kaliumhydroxide-oplossing:	7% tot 11% KOH t.o.v. mengwater
----------------------------	---------------------------------

Andere mogelijke additieven:

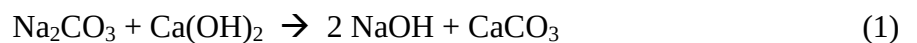
Natriumsilicaat Na_2SiO_3	0,5 tot 0,8%
---	--------------

Calciumfluoride CaF_2 in suspensie	0,1%
---	------

Purdon voerde ook onderzoek naar de verschillende manieren om de caustische alkali toe te voegen aan het cement.

Een eerste methode was het mengen van de caustische alkali met het mengwater van het cement. De caustische alkali kon, ofwel direct aan het mengwater toegevoegd worden, ofwel in een oplossing aan het mengwater worden toegevoegd. In koud weer is de eerste methode interessant, aangezien warmte ontstaat door het oplossen van de caustische alkali in het mengwater. Het voordeel van de oplossing is dat een geconcentreerde oplossing van caustische alkali gemakkelijker kan worden gemanipuleerd dan onder vaste vorm en dat ze beter beschermd kan worden (Purdon, 1934). Natriumhydroxide moet afgesloten bewaard worden.

Een tweede methode was het vormen van caustische alkali op het moment van het bereiden van de mortel, door interactie van verschillende componenten met behulp van volgende reactie:



Natriumcarbonaat en calciumhydroxide reageren met mekaar bij de aanwezigheid van water en vormen zo caustische soda. Vóór Purdon waren er al processen waarbij kalk en natriumcarbonaat werden toegevoegd aan slakken. Geen enkel van deze was in staat cement met hoge initiële sterkte te realiseren. Dit kan worden verklaard door het feit dat de verhoudingen van het toegevoegd kalk en natriumcarbonaat, niet dezelfde waren als deze nodig voor het verkrijgen van een optimaal gehalte aan caustische soda. Deze oudere processen hadden ook nooit de formatie van caustische soda in gedachten. De twee toeslagstoffen moeten dus ook in de equimoleculaire proportie toegevoegd worden. Een teveel van één van de twee toeslagstoffen is schadelijk voor het cement. Er bestaat ook een optimale concentratie van deze equimoleculaire mengeling van kalk en natriumcarbonaat. Onder dit optimum verslechtert de cementkwaliteit sterk. Erboven weegt de toename in sterkte niet meer op tegen de toegenomen kost aan chemicaliën. De tweede methode is in vergelijking met de eerste methode goedkoper. (Purdon, 1934)

Deze kalk-natriumcarbonaat oplossing kan op verschillende manieren toegevoegd worden:

1. Gebruiken als een mengvloeistof met een oplossing van caustische soda, gemaakt met bovenstaand proces. De calciumcarbonaat en overgebleven kalk wordt verwijderd uit de oplossing.
2. Gebruiken als een mengvloeistof maar de overgebleven kalk en calciumcarbonaat wordt niet verwijderd.
3. De kalk en natriumcarbonaat wordt toegevoegd aan de slakken en deze mengeling wordt dan gemengd met water voor het realiseren van een cementpasta of mortel.

Het voordeel van oplossing 3 is dat de mortel kan worden gemaakt als een normale mortel door toevoeging van water aan het cement. (Purdon, 1934)

PRODUCTIE VAN DE CEMENTMORTEL:

Om de hoeveelheid calciumhydroxide en natriumcarbonaat te bepalen die moet worden toegevoegd aan de slakken moet met volgende punten rekening gehouden worden:

- De relatieve proporties moeten equimoleculair zijn. De kalk en natriumcarbonaat moeten toegevoegd worden in een gewichtsverhouding van 74 tot 106
- Als commercieel natriumcarbonaat wordt gebruikt, moet met de hoeveelheid gekristalliseerd water dat het bevat worden rekening gehouden.
- De hoeveelheid alkali die nodig is om een intense activatie op gang te brengen moet een zekere concentratie hebben, en hangt dus af van de hoeveelheid water en niet van de hoeveelheid slakken. Bij het maken van een beton waarbij de plasticiteit moet aangepast worden door bijvoorbeeld meer mengwater toe te voegen, moet de hoeveelheid activatoren, toegevoegd aan de slakken ook toenemen om dezelfde concentratie te behouden.
- De reacties die caustische alkali produceren tot de vereiste concentratiegraad zijn niet volledig. Daarom is het nodig om grotere hoeveelheden toe te voegen dan de benodigde hoeveelheid van caustische alkali. Bijvoorbeeld: als er twee mortels gemaakt worden, waarbij in mortel A 2,8 g caustische soda aanwezig is en in mortel B kalk en natriumcarbonaat met een moleculaire equivalent van 4 g caustische soda, dan zijn die equivalent. Door de hoeveelheid water die is toegevoegd is de reactie onvolledig (slechts 7/10 van de theoretische hoeveelheid caustische soda is gemaakt). Daardoor is er ook 2,8 g caustische soda aanwezig in mortel B en zijn beide mortels even sterk. (Purdon, 1934)

2.5 Samenstelling van het Purdocement

Purdon gaf in zijn patent een zeer volledige beschrijving van de samenstelling van het cement dat hij had uitgevonden. Hij gebruikte natriumhydroxide als activator en vormde die door het samenvoegen van ongebluste kalk en natriumcarbonaat. Deze werden gemengd met slakken. Het Purdocement dat op de markt kwam had echter een andere samenstelling. In het archief van SOFINA werd Natriumsulfaat vermeld als gebruikte activator. In een eerste onderzoeksrapport van CBR wordt nog melding gemaakt van het gebruik van natriumcarbonaat, maar in het tweede onderzoeksrapport spreekt men ook van het gebruik van natriumsulfaat, ter vorming van natriumhydroxide.

‘Le Purdociment’ produceerde twee varianten. Het cement ‘P’ die een kleine hoeveelheid Portland cement bevat en het cement ‘C’ dat een kleine hoeveelheid kalk bevat (SOFINA). Een exacte chemische samenstelling van het Purdocement werd niet teruggevonden.

In het archief van SOFINA werden wel verschillende prijsramingen teruggevonden waar de kostprijs van het Purdocement per ton werd berekend op basis van de benodigde hoeveelheden van verschillende componenten, uitgedrukt in percenten. Deze geven een idee van de mogelijke samenstelling van het Purdocement. In het archief van CBR werd een vergelijking teruggevonden van de chemische samenstelling van verschillende metallurgische cementen uit die tijd: Hoogovencement, Overgesulfateerd cement, Berthier cement en Purdocement. Deze samenstellingen liggen vaak zeer dicht bij mekaar, maar zijn wel duidelijk verschillend van Portland cement (Tabel 2). Berthier cement is een cement met een vrij gelijkaardige samenstelling als het Purdocement. Het bestond ook uit hoogovenslak, maar geactiveerd met natriumcarbonaat.

Tabel 2: Vergelijking van verschillende types metallurgische cement met Purdociment (archief CBR, 1954) en CEM I - Portland cement (Scrivener, 2004)

	Portland cement	Hoogoven- cement	Overgesulfateerd cement	Berthier cement	Purdociment
SiO ₂	19,76	23,8	25,9	28,11	28,81
Al ₂ O ₃	4,86	13,3	13,3	12,86	13,88
Fe ₂ O ₃	2,69	1,8	0,85	1,51	0,56
TiO ₂	0,29	-	0,36	0,45	0,50
CaO	63,54	53,6	45,60	44,20	42,30
MgO	1,45	2,13	2,50	3,80	4,29
Mn ₂ O ₃	0,03	0,95	1,70	0,51	1,27
SO ₃	3,75	1,90	8,30	0,38	2,26
S	-	0,80	1,05	1,71	1,10
Na ₂ O	0,07	1,00	-	3,00	2,86
K ₂ O	0,88			0,84	0,68
Fluor	-	-	-	0,36	0,39

Er werden verschillende mogelijke samenstellingen van het Purdociment teruggevonden in het archief van SOFINA. Een eerste samenstelling werd teruggevonden in een prijsraming uit 1949 (Tabel 3). Deze samenstelling lijkt zeer onwaarschijnlijk en is ook onduidelijk. Zout, kan in de chemie eender wat zijn. Er dient vermeld dat de persoon die deze prijsraming heeft gemaakt geen chemische achtergrond heeft. Het is waarschijnlijk dat met zout, NaCl bedoeld wordt. Al hoewel NaCl in sommige door Purdon onderzochte cement-samenstellingen voorkomt (Purdon, 1940), lijkt het niet opportuun om chloriden toe te voegen aan cement. Een andere mogelijke hypothese is dat met zout, natriumcarbonaat (sel de soude) wordt bedoeld. Uit (Purdon, 1940) blijkt dat Purdon ook onderzoek heeft gedaan naar het gebruik van andere stoffen ter vervanging van Na₂CO₃ zoals onder andere Na₂SO₄, NaCl of een combinatie van Na₂SO₄ en Na₂CO₃. Toch kan met redelijke zekerheid gesteld worden dat dit niet de juiste samenstelling is van het Purdociment.

Tabel 3: Samenstelling 1 Purdocement (archief SOFINA, 1949)

Hoogovenslak	93,5%
Kalk	2,5%
Zout	2,5%
Natriumsulfaat	1,5%

In jaarverslagen van ‘Le Purdocement’ werden ook 2 andere samenstellingen teruggevonden (Tabel 4 & 5). Deze samenstellingen lijken waarschijnlijker. De verhoudingen tussen het natriumsulfaat en het kalk komen wel niet overeen met wat Purdon beschrijft in zijn patent (sectie 2.4). Volgens Purdon moet er een verhouding zijn van 74 delen Ca(OH)_2 tegenover 106 delen Na_2CO_3 . Purdon vervangt in zijn werk (Purdon, 1940) Na_2CO_3 door een equimoleculaire hoeveelheid Na_2SO_4 . Dit zou een verhouding opleveren van 74 delen Ca(OH)_2 tegenover 142 delen Na_2SO_4 . Uit de samenstelling van het Purdocement (Tabel 4) blijkt echter dat er meer kalk werd toegevoegd dan natriumsulfaat. In het archief van CBR wordt melding gemaakt van het gebruik van 2 types Purdocement, namelijk het type ‘hoge weerstand’ en het type ‘normaal’. Het is niet zeker als de twee teruggevonden samenstellingen (C en P) (Tabel 4 en 5) overeenkomen met deze twee typen Purdocement. Het verschil tussen de twee types is een hogere fijnheid van het type ‘hoge weerstand’ in vergelijking met het ‘normaal’ type (Purdon, 1956). Cement type ‘normaal’ en ‘hoge weerstand’ hebben een Blaine specifiek oppervlak, gelijk aan respectievelijk 3565 en 3945 cm^2/gr (archief CBR). Purdon (1956) gebruikt voor het beton met hoge weerstand altijd cement op basis van ‘formule C’. Voor het ‘normaal’ type gebruikt hij beiden. Mogelijk komt dus het type ‘hoge weerstand’ overeen met het cement type C, maar zekerheid is hierover niet.

Tabel 4: Samenstelling 2 Purdocement type P (archief SOFINA, 1955)

Hoogovenslak	91%
Kalk	5%
Natriumsulfaat	4%

Tabel 5: Samenstelling 3 Purdocement type P (archief SOFINA, 1955)

Hoogovenslak	91%
Portland cement	5%
Natriumsulfaat	4%

2.6 Eigenschappen van het Purdocement

Uit de archieven van CBR en SOFINA kan veel afgeleid worden over het gedrag van het Purdocement. CBR heeft verschillende zakken Purdocement uitgebreid onderzocht in het labo. Daar deze onderzoeksrapporten bestemd waren voor intern gebruik binnen CBR, wordt verondersteld dat deze objectief zijn. De verschillende door CBR onderzochte eigenschappen van het Purdocement worden weergegeven in bijlage A. Er is ook een document uit 1953, waarvan de herkomst niet duidelijk is, maar dat afkomstig is van 'Le Purdociment', en waarin beschreven staat dat professor Magnel van de Universiteit Gent dit Purdocement heeft onderzocht. Zijn besluiten worden in dit rapport opgesomd. Het artikel (Purdon,1955) vermeldt dat het Purdocement type 'C' en 'P' onderzocht werd in verschillende laboratoria. De resultaten van die onderzoeken worden in dit artikel gebundeld. Al de bevindingen komen overeen met wat vermeld wordt in het archief van SOFINA.

'Le Purdociment' beschreef in volgende brief, gericht aan verschillende bedrijven en andere instanties die mogelijk interesse konden hebben in hun nieuw type cement, de belangrijkste eigenschappen van dit cement:

Messieurs,

Nous pensons qu'il vous intéressera d'apprendre qu nous avons commencé la fabrication et la vente du « PURDOCIMENT ».

Ce ciment créé dans les laboratoires de notre société mère. La Société Financière de Transports et d'Entreprises Industrielles (Sofina), est un liant métallurgique dont les qualités se comparent à celles du ciment Portland et du ciment de haut fourneau normal. Il est agréé par le bureau SECO. Les procédés adoptés pour sa fabrication attireront certainement sur lui l'attention toute spéciale des chefs d'entreprise, et nous permettent de le vendre à des conditions avantageuses de prix.

Après des essais de ce produit, le Professeur Magnel, Directeur du Laboratoire de béton armé de l'Université de Gand, a conclu qu'il peut être utilisé partout où l'emploi de ciment Portland normal est prévu.

Voici quelques-unes de ses caractéristiques :

- Il permet d'obtenir aux "bas âges" des résistances très élevées et de procéder par conséquent à un prompt décoffrage, ce que seul du ciment dit à haute résistance ou à durcissement rapide permettait de faire jusqu'à présent;
- Il ne dégage qu'une faible chaleur de prise
- Il assure au béton une étanchéité plus parfaite ;
- Il résiste bien à l'eau de mer et aux eaux séléniteuses et convient donc pour tous ouvrages maritimes

PRIX ACTUEL : 500 frs. La tonne nue, départ usine.

Nos services techniques et les laboratoires de la Sofina se tiendront volontiers à votre disposition pour vous aider à résoudre tous les problèmes que se présenteraient à l'occasion de son emploi

Dans l'espoir d'être favorisés de vos commandes, nous vous prions d'agréer, Messieurs, nos salutations distinguées

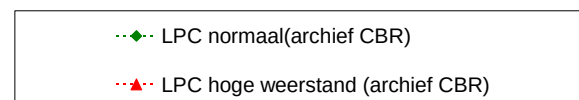
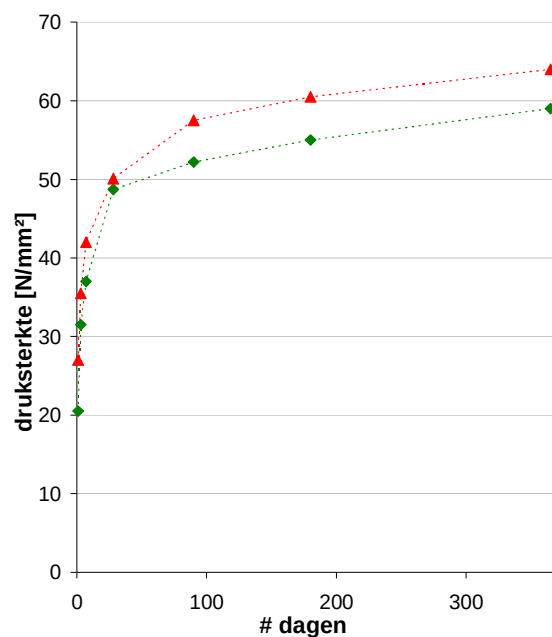
LE PURDOCIMENT

(brief 28 mei 1953 van Le Purdociment, archief CBR)

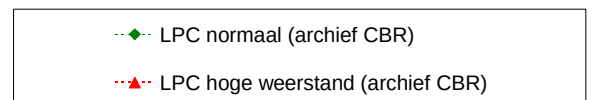
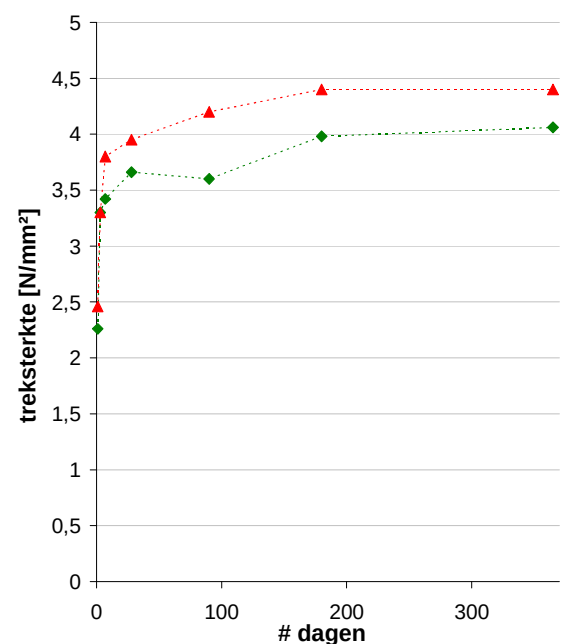
In het onderzoeksrapport van CBR wordt opgemerkt dat aan dit cement nog een aantal nadelen verbonden zijn. De eigenschappen van het Purdocement worden hierna opgesomd. Verschillende bronnen geven een totaal verschillend beeld van dit cement.

STERKTE-ONTWIKKELING

Het Purdocement verhardt zeer snel in de eerste 24 uur. Daarna stijgt de sterkte minder sterk dan deze van Portland cement en andere metallurgische cementen. Het is dus niet mogelijk om beton te produceren met zeer grote sterkte (archief CBR). In de andere bronnen, afkomstig van 'Le Purdociment' wordt gezegd dat het Purdocement voldoet aan de Belgische normen, voor zowel de categorie 'normaal' als 'hoge weerstand'. Het Purdocement verhardt snel en heeft reeds een zeer grote sterkte na 24 uur. Bij het bewaren van de monsters in lucht, is de weerstand tegen buiging, in vergelijking met de waarden onder water, veel meer beïnvloed door de uitdroging, dan bij gewoon Portland cement (archief CBR). Figuur 1 en 2 tonen de druksterkte en treksterkte-ontwikkeling van Purdocement, teruggevonden in een onderzoeksrapport van CBR.



Figuur 1: druksterkte ontwikkeling van het Purdocement (archief CBR, 1956)



Figuur 2: treksterkte ontwikkeling van het Purdocement (archief CBR, 1956)

KRIMP

Cementen op basis van alkali-geactiveerde slakken vertonen meestal een iets grotere krimp dan gewoon Portland cement (Purdon, 1940; Shi et al, 2006). De krimp is afhankelijk van verschillende factoren waarvan het type activator, de eigenschappen van de slakken, de hoeveelheid activator en de W/C factor, de belangrijkste zijn (Shi et al, 2006). Ook Purdon (1940) vermeldt dat het Purdocement een aanzienlijke krimp vertoont, vooral bij het verharden in droge lucht.

Volgens Magnel is de krimp in lucht van Purdocement van dezelfde grootte-orde als die van traditioneel Portland cement. Uit de onderzoeksrapporten van CBR blijkt echter dat Purdocement 2,5 tot 3 keer grotere krimp vertoont dan Portland cement. De grootste oorzaak van de krimp ligt bij het gebruik van hoogovenslak. Cement dat een hoog gehalte aluminium heeft, vertoont een grotere krimp. Slakkencement bezit veel meer C_3A -fases dan gewoon Portland cement. $C_3A \cdot xH_2O$ neemt minder plaats in beslag dan de stoffen waaruit ze is samengesteld (archief CBR). Ook de aanwezigheid van stoffen zoals aluminiumhydroxidegel zorgt voor krimp, doordat deze gel uitdroogt tijdens de binding en zo in volume vermindert. Toch vertoont het Purdocement een nog grotere krimp dan andere metallurgische cementen, en dit komt door de aanwezigheid van alkaliën (archief CBR). In het onderzoeksrapport van CBR wordt vermeld dat het waarschijnlijk om een osmotisch fenomeen gaat: Er vormt zich een gel op basis van aluminium, dat kan voorgesteld worden als omringd door een semi-permeabel membraan. Aan de andere zijde van het membraan bevindt zich een zout-oplossing (water + alkali) waarvan de osmotische druk aanzienlijk hoger is dan deze binnen in het membraan. Deze oplossing zal dus het water uit de gel trekken en zo de gel uitdrogen, waardoor extra krimp ontstaat.

UITBLOEIINGEN

Ook het probleem van uitbloeiingen wordt naar voor gehaald. Dit zou komen door de aanwezigheid van natriumsulfaat. Bij concentraties van 0,01% kan dit probleem zich reeds voordoen. De oorzaak van de uitbloeiingen moet dus bij de activator zelf gezocht worden. In het eerste onderzoeksrapport van CBR wordt verondersteld dat bij het Purdocement natriumcarbonaat wordt gebruikt als activator. Zij waren uiteraard niet op de hoogte van de exacte samenstelling van het Purdocement. Zij baseerden zich waarschijnlijk op het brevet dat Purdon heeft gepubliceerd. De aanwezigheid van natriumsulfaat zou volgens hen veroorzaakt worden door volgende reactie (archief CBR):



Indien direct natriumsulfaat gebruikt wordt in plaats van natriumcarbonaat, is vorige reactie uiteraard overbodig. Uit het archief bleek dat vooral de variant ‘C’ die kalk bevat problemen vertoonde in verband met uitbloeiingen.

HYDRATATIEWARMTE

Purdon vermeldt in zijn werk dat alkali-geactiveerd slakkencement een zeer lage hydratatiewarmte heeft in vergelijking met andere veel gebruikte cementen (Purdon, 1940):

Portland cement:	100%
Gewoon slakkencement (20% kalk)	75,5%
Overgesulfateerd cement	69,4%
Slakken + 6% NaOH	26,5%
Slakken + Na_2CO_3 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	25,5%

Ook voor het Purdocement wordt dit volgens bovenstaande brief (in deze sectie, p15) en in het rapport van Magnel bevestigd. De hydratatiewarmte is bij het begin van het verhardingsproces beter dan voor normaal Portland cement. In de onderzoeksrapporten van CBR wordt hierintegen iets helemaal anders verteld: De hydratatiewarmte is volgens hen relatief hoog op jonge leeftijd en van dezelfde grootte-orde als deze van normaal Portland cement, wat het beton minder geschikt maakt voor het gebruik in grote betonmassa's in vergelijking met metallurgische cementen. In recente literatuur staat beschreven dat de warmte-evolutie van alkali-geactiveerd slakkencement lager ligt dan die van Portland cement. De warmte-evolutie hangt ook af van de hoeveelheid activator en van het type activator. (Shi et al, 2006)

WEERSTAND TEGEN CHEMISCHE AANVALLEN

Ook hier bestaat enige onduidelijkheid. Er werden twee verschillende types Purdocement geproduceerd, namelijk cement ‘C’ en ‘P’. Uit experimenten uitgevoerd in het laboratorium van SOFINA bleek dat de variant ‘C’ die kalk bevat een zeer goede weerstand vertoont tegen zeewater en gesulfateerd water. In het onderzoeksrapport van CBR staat vermeld dat dit cement een slechte weerstand tegen chemische aanvallen bezit. De aanwezigheid van 2 à 3% alkaliën zou een zekere instabiliteit veroorzaken doordat de natrium ionen gemakkelijk vervangbaar zijn door andere ionen. Dat zou een zwelling van het beton veroorzaken, gevolgd door ontbinding. Purdocement zou niet geschikt zijn voor

maritieme werken en werken in zoutwater. Deze theorie strookt niet met resultaten uit hedendaagse studies en met de resultaten die Purdon en Magnel bekwamen. Vele hedendaagse studies hebben aangetoond dat alkali-geactiveerd cement een zeer goede weerstand bezit tegen chemische aanvallen, en in het bijzonder tegen aanvallen van chloride zouten. Een onderzoek waar monsters uit Portland cement en alkali-geactiveerd cement 75 dagen werden ondergedompeld in 30% CaCl_2 oplossing, toonde aan dat op het monster uit Portland cement na enige tijd kleine scheuren verschenen, eerst in de hoeken, gevolgd door zwellen en afbrokkeling van het oppervlak. De monsters uit alkali-geactiveerd slakkencement vertoonden daarentegen zeer goede weerstand tegen CaCl_2 . (Shi, 2003). Ook tegen andere chemische aanvallen zoals sulfaten biedt alkali-geactiveerd slakkencement een zeer goede weerstand. (Shi et al, 2006)

PERMEABILITEIT

Volgens Magnel zou Purdocement op het vlak van permeabiliteit, veel betere resultaten vertonen dan Portland cement. In het rapport van CBR wordt niets vermeld over de permeabiliteit. Vele hedendaagse onderzoekers tonen aan dat, voor een gegeven water-cement verhouding, een goed ontworpen verharde cementmortel op basis van alkali-geactiveerd slakkencement een opmerkelijk lagere porositeit heeft en een kleinere hoeveelheid capillaire poriën bevat dan Portland cement. (Shi et al, 2006)

Het onderzoeksrapport van CBR besluit als volgt:

“Wij geloven niet dat een cement van het type Purdon in zijn huidige versie, kan concurreren op het vlak van kwaliteit met Portland cement en de klassieke metallurgische cementen. Dit cement bezit aan de andere kant wel een voordeel: zijn interessante prijs. We kunnen besluiten dat we aandachtig moeten zijn op enige mogelijke verbeteringen van een procedé waarbij slakken worden geactiveerd en indien mogelijk, verdergaan om een oplossing te vinden voor dit zeer belangrijk probleem.”

Hoofdstuk 3: Alkali-geactiveerd slakkencement

3.1 Inleiding

Reeds in 1930 werd er voor het eerst onderzoek gedaan naar het gebruik van alkali in cementmaterialen. In de voormalige Sovjet-Unie, China en sommige andere landen werd dit cementtype reeds geruime tijd, regelmatig gebruikt in allerhande bouwwerken. In de voormalige Sovjet-Unie bestaan heel wat normen en specificaties over het gebruik van alkali-geactiveerd slakkencement en beton (Pacheco-Torgal et al, 2008). Door de groeiende wereldwijde vraag naar het gebruik van milieuvriendelijke materialen is de laatste 20 jaar de aandacht voor alkali-geactiveerde cement wereldwijd enorm toegenomen. Ze heeft belangrijke voordelen zoals de lage CO₂ – emissie door het gebruik van hoogovenslak in plaats van kalksteen (Gartner, 2004). Een ander voordeel is de goede duurzaamheid, vergeleken met traditioneel Portland cement. In België kent het gebruik van alkali-geactiveerde cementen alsnog geen echte doorbraak maar het is niet onwaarschijnlijk dat het gebruik van alkali-geactiveerde cementen in de toekomst terrein zal winnen op het gebruik van traditioneel Portland cement.

3.2 Alkali-activators?

Slakken kunnen reageren met water, maar de hydratatie treedt zo traag op, dat ze niet alleen kunnen gebruikt worden (Purdon, 1940). Gruskovnjak et al (2006) deden bijvoorbeeld analyses op slakken, geactiveerd met (Na₂SiO₃·5H₂O) en slakken zonder activator. Er werd vastgesteld dat de microstructuur van de hydraterende slakken zonder activator na 28 dagen gelijk was aan die van de alkali-geactiveerde slakken na 1 dag.

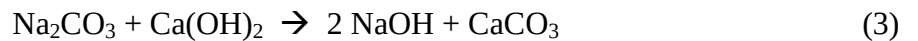
Alkali-activators worden onderverdeeld in 6 groepen (Shi et al, 2006):

- | | | |
|----|--------------------------------------|--|
| 1. | caustische alkaliën: | MOH |
| 2. | zwakke zure zouten (geen silicaten): | M ₂ CO ₃ , M ₂ SO ₃ , M ₃ PO ₄ , MF, ... |
| 3. | silicaten: | M ₂ O · nSiO ₂ |
| 4. | aluminaten: | M ₂ O · nAl ₂ O ₃ |
| 5. | aluminosilicaten: | M ₂ O · Al ₂ O ₃ · (2-6)SiO ₂ |
| 6. | sterke zure zouten (geen silicaten): | M ₂ SO ₄ |

Met betrekking tot het onderzoek van deze thesis zijn de caustische alkaliën de belangrijkste groep. Oscar Arthur Purdon beschreef in zijn patent het gebruik van natriumhydroxide en kaliumhydroxide voor het activeren van de slakken. Voor het vervaardigen van Purdocement werd gebruik gemaakt van natriumhydroxide. Kaliumhydroxide is een minder verkrijgbaar en een duurder chemisch product en wordt daarom niet gebruikt voor het vervaardigen van cement (Purdon, 1934). Hierna wordt dieper ingegaan op het gebruik van op het gebruik van natriumhydroxide voor het activeren van hoogovenslak.

3.2.1 Natriumhydroxide

Natriumhydroxide (NaOH) is één van de belangrijkste producten uit de chemische industrie. Op commercieel niveau wordt het geproduceerd door elektrolyse van natriumchloride. Het kan ook op andere manieren gemaakt worden door omzetting van natriumcarbonaat en calciumhydroxide of gebluste kalk tot caustische soda en calciumcarbonaat.



Bij de productie van het cement in het brevet van Purdon wordt onder andere gebruik gemaakt van dit proces.

Natriumhydroxide is een sterke base en is beschikbaar als oplossing of onder vaste vorm, als vlokken of granulaten (Shi et al, 2006). Natriumhydroxide wordt meestal gebruikt in opgeloste vorm. Door de grote hoeveelheid warmte die vrijkomt bij het oplossen van natriumhydroxide, kan deze snelle temperatuurstoename gevaarlijk koken en spatten veroorzaken als de natriumhydroxide te snel aan de oplossing wordt toegevoegd, als de oplossing niet voldoende wordt vermengd of indien ze wordt toegevoegd aan een koude of warme vloeistof. Natriumhydroxide wordt gebruikt in cement als versneller van de cement hydratatie. Dit resulteert wel in een afname in sterkte na 7 à 14 dagen. (Shi et al, 2006)

3.2.2 Natriumcarbonaat

Als activator bij het vervaardigen van cement volgens het brevet van Purdon wordt natriumcarbonaat en calciumhydroxide toegevoegd aan de slakken ter vorming van natriumhydroxide na het toevoegen van water. Daarnaast kan natriumcarbonaat ook gebruikt worden als activator zelf. Natriumcarbonaat kan uit de natuur gehaald worden, uit bijvoorbeeld diverse mineralen of alkalische meren. Toch wordt natriumcarbonaat overwegend industrieel vervaardigd. Natriumcarbonaat is verkrijgbaar onder gehydrateerde en niet-gehydrateerde vorm. Natriumcarbonaat (Na_2CO_3) bestaat watervrij in poedervorm of in granulaire vorm. Als niet-gehydrateerd natriumcarbonaat en natriumcarbonaat monohydraat oplossen in water komt warmte vrij. Maar als natriumcarbonaat heptahydraat en natriumcarbonaat decahydraat worden opgelost in water absorberen zij warmte. Natriumcarbonaat wordt gebruikt als chemische toeslagstof in Portland cement. Bij lage concentraties kan natriumcarbonaat gebruikt worden als versneller voor de cement hydratatie, maar bij hoge concentraties vertraagt ze het cement-hydratatie proces. (Shi et al, 2006)

3.2.3 Natriumsulfaat

Ook natriumsulfaat kan als activator gebruikt worden. Bij het vervaardigen van Purdocement wordt onder andere gebruik gemaakt van natriumsulfaat als activator. Net als natriumcarbonaat kan natriumsulfaat uit de natuur gehaald worden uit mineralen of industrieel vervaardigd worden. Industrieel vervaardigd natriumsulfaat is een bijproduct van verschillende chemische processen. Natriumsulfaat kan een zeer goede alkaliactivator zijn voor vooral Portland cement en cementen op basis van kalk. Sulfaten in het cement zorgen voor de vorming van ettringiet op vroege en late leeftijd. (Shi et al; 2006) Er is weinig literatuur terug te vinden die het gedrag van natriumsulfaat als activator van hoogovenslak beschrijft (You et al, 2006).

3.3 Hoogovenslak

De hoogovens produceren vloeibaar ruwijzer door het reducerend smelten van ijzerertsen. In de hoogovens wordt een mengeling van ijzererts, ijzerhoudende recuperatieproducten, diverse smeltmiddelen en cokesgruis tot smelten gebracht waarbij cokes gebruikt wordt als reducerende brandstof. Hoogovenslak is een bijproduct van dit productieproces.

Ijzererts bestaat uit ganggesteente en ijzeroxide (Fe_2O_3 of Fe_3O_4). De cokes wordt door de warme lucht in koolstofmonoxide omgezet, die reageert met het ijzeroxide en zo de oxiden reduceert waardoor puur ijzer ontstaat. Het ganggesteente wordt in de hoogoven ontleed in calciumoxide en koolstofdioxide. Dat calciumoxide is het vloeimiddel van de slak en verwijdert zwavel en andere onzuiverheden uit het ijzererts. De slakken bevatten in tegenstelling tot Portland klinker bijna geen ijzeroxide. Het zwaardere metaal zinkt naar de bodem zodat de slakken aan het oppervlak komen bovendrijven. Deze worden van tijd tot tijd verwijderd. (Taerwe en De Schutter, 1997, Shi et al, 2006)

De belangrijkste componenten van hoogovenslak zijn calciumoxide (CaO), siliciumoxide (SiO_2), aluminiumoxide (Al_2O_3) en magnesiumoxide (MgO). De samenstelling en eigenschappen van hoogovenslak kunnen echter sterk variëren. Het productieproces van ijzer is door de jaren heen sterk geëvolueerd, waardoor de samenstelling van de slakken, gebruikt in bijvoorbeeld de jaren 50 in het Purdocement sterk verschilt van de samenstelling van de slakken die tegenwoordig op de markt zijn. Dit is een punt dat zeker in het achterhoofd moet gehouden worden bij de eventuele verwerking van latere proefresultaten. (Taerwe en De Schutter, 1997, Shi et al, 2006)

Tabel 6 geeft de gemiddelde en de extreme waarden voor de chemische samenstelling van 31 verschillende onderzochte slakken van Belgische origine rond de periode van 1940. Er is een relatief grote variatie in samenstelling van de verschillende slakken. Tabel 7 geeft de samenstelling van hoogovenslakken, gemeten op verschillende plaatsen over de wereld. Als de waarden uit Tabel 6 worden vergeleken met de waarden uit Tabel 7 kan een evolutie in de samenstelling van de slakken opgemerkt worden. Bij alle slakken is het gehalte aan SiO_2 ongeveer 5% gestegen, in vergelijking met de slakken uit de periode rond 1940. Ook het gehalte aan andere stoffen is gewijzigd. Er wordt bijvoorbeeld een daling van het

gehalte aan Al_2O_3 van 8 a 10% vastgesteld. Ook opmerkelijk is de toename aan MgO van 1% naar ongeveer 8%.

Tabel 6: Chemische samenstelling van verschillende hoogovenslakken uit de jaren 40 van Belgische origine (Purdon, 1940)

Slak	SiO_2 [%]	Al_2O_3 [%]	FeO [%]	MnO [%]	CaO [%]	MgO [%]	SO_2 [%]	S [%]
Gemiddelde	29,8	19,5	1,9	1,1	43,6	1,4	0,6	1,1
Extrema	27,7	13,6	0,5	0,1	39,6	0,3	0	0,4
	32,2	23,5	3,2	2,0	48,2	4,5	2,3	1,9

Tabel 7: Chemische samenstelling van verschillende hoogovenslakken over de wereld (Shi et al, 2006)

Oorsprong	SiO_2 [%]	Al_2O_3 [%]	Fe_2O_3 [%]	CaO [%]	MgO [%]	Na_2O [%]	K_2O [%]	S [%]	TiO_2 [%]	MnO [%]
Australie (2001)	35,04	13,91	0,29	39,43	6,13	0,34	0,39	0,44	0,42	0,43
Canada (1992)	35,5	9,9	0,6	34,7	14,6	0,3	0,4	1,0	0,5	
China (1991)	36,23	9,76	1,99	39,4	10,5				0,7	
Finland (1989)	36	9	1,3	41	8			1,1	0,9	0,85
Japan (1986)	35,4	12,9	0,3	41,8	6,8	0,26	0,38	1,0	1,65	0,42
Noorwegen (1989)	35	13,5	2,3	36,5	7,5			0,6	2,0	1,25
Zweden (1989)	35,3	9,4	1,1	39,7	10,03	0,98		1,16	0,72	0,98
VSA (1986)	34,9	7,12	1,02	42,87	10,30	0,24	0,5	1,16	0,39	
GB (1995)	34,2	11,3	1,17	41,6	8,21	0,26	0,4	0,48	0,77	0,25

Slakken kunnen snel of traag worden afgekoeld. Traag afgekoelde slakken vormen harde gekristalliseerde massa's die weinig reactief zijn, maar wel kunnen gebruikt worden als toeslagstoffen ter vervanging van grind of steenslag. Snel afgekoelde slakken zijn veel

reactiever. Dit snel afkoelen gebeurt door afschrikking met water en geeft de hoogovenslak zijn latent hydraulisch vermogen. (Purdon, 1934, Taerwe en De Schutter, 1997)

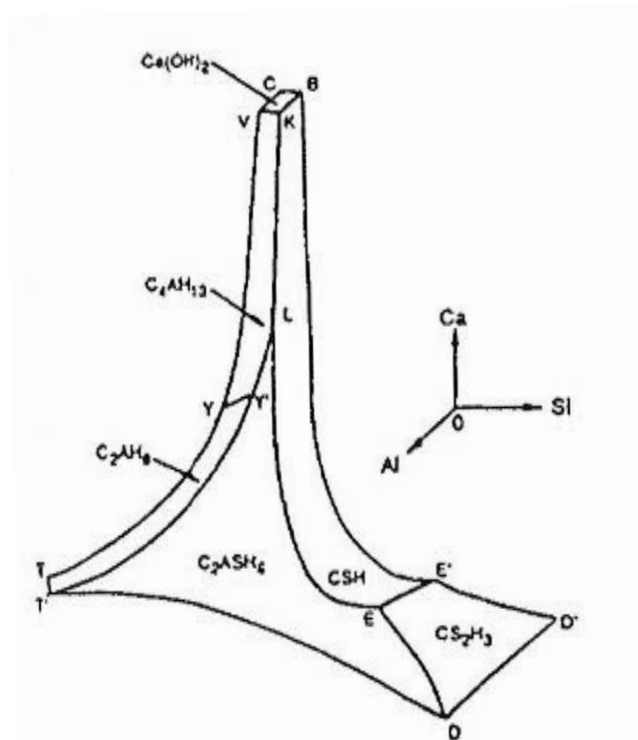
De hydraulische reactiviteit van slakken wordt bepaald door verschillende factoren. Een belangrijke factor is de **fijnheid** van de slakken. Hoe fijner de slakken worden gemalen, hoe hoger de hydraulische reactiviteit van de slakken en hoe beter de vroege sterkte van het cement. Alkali-geactiveerd cement vereist over het algemeen een grotere fijnheid dan gewoon Portland cement om een vergelijkbare vroege sterkte te bekomen. (Gruskovnjak, 2006) Het type **activator** is ook belangrijk. De hydratatie van de slakken gebeurt bijvoorbeeld sneller in systemen, geactiveerd met natriummetasilicaat dan in systemen, geactiveerd met KOH, NaOH of Ca(OH)_2 . (Brough et al, 2002, Shi et al, 2006) De **chemische samenstelling** van de slakken speelt ook een rol. Er werd bijvoorbeeld vastgesteld dat de aanwezigheid van S^{2-} , binnen de grenzen van zijn oplosbaarheid (tot 2-2,5%), een gunstige invloed uitoefent op de hydraulische activiteit van hoogovenslak (Shi et al, 2006). Een andere belangrijke factor is de **glasfractie**. Hoe hoger de glasfractie, hoe minder kristallijne mineralen er aanwezig zijn en hoe reactiever de slak dus is. De meeste snel gekoelde hoogovenslakken bevatten een glasfractie van 95% of meer (Taylor, 1997). Een materiaal dat hoogovenslak bevat is zeer complex. Het is zeer moeilijk om de sterkte ontwikkeling en het gedrag van een slak te voorspellen, enkel uitgaande van de hierboven vermelde gegevens (Galibert, 2003).

3.4 Hydratatie

3.4.1 Hydratatie van alkali-geactiveerd slakkencement

Onder andere door het feit dat slakken vaak van samenstelling verschillen, is de hydratatiereactie van alkali-geactiveerd slakkencement een complexe aangelegenheid. De aard en hoeveelheid activators hebben een grote invloed op het hydratatiemechanisme (Gruskovnjak et al, 2006).

Rond de jaren 50 waren de MgO –gehalten in hoogovenslak eerder laag (zie sectie 3.3). De slak die werd gebruikt in het Purdocement kan dus voorgesteld worden als een $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ systeem. Het fasediagram van het $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ systeem (Figuur 3) toont aan dat er zes verschillende producten kunnen gevormd worden in dit systeem. C-S-H, Ca(OH)_2 , C_4AH_{13} , C_2ASH_8 , CS_2H_3 en C_2AH_8 (Shi et al, 2006). Het belangrijkste hydratatieproduct is net zoals bij Portland cement de C-S-H fase. De C-S-H fase van alkali-geactiveerd slakkencement heeft een veel lagere C/S verhouding (ongeveer 0,7) dan Portland cement (1,5 – 2) (Lecomte, 2006). Verschillende onderzoekers die NaOH-geactiveerde slakken onderzochten vonden naast C-S-H fases ook aluminium silicaat hydraten terug in de verharde cementmortel (Puertas et al, 2003; Deja, 2006). Regourd (1980) vond naast C-S-H ook nog 2 andere hydratatieproducten terug in NaOH-geactiveerd slakkencement, namelijk C_2ASH_8 en C_4AH_{13} . Een groot deel van de aluminium ionen, aanwezig in de verharde cementmortel zijn gelokaliseerd in de C-S-H fase. Portland cement heeft een veel lagere aluminium concentratie in de C-S-H fase (Deja, 2006).



Figuur 3: Fasediagram CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O systeem (Shi et al, 2006)

Bij alkali-geactiveerd slakkencement treedt de formatie van de C-S-H veel sneller op dan bij gewoon Portland cement. De kleine slakdeeltjes ($< 2\mu\text{m}$) zijn volledig opgelost of gehydrateerd binnen de eerste 24h, terwijl de hydratatie van grotere slakdeeltjes veel trager verloopt (Gruskovnjak et al, 2006). Gruskovnjak et al (2006) onderzochten verschillende types activatoren zoals alkalihydroxiden en Na-metasilicaat. In de meeste gevallen blijkt Na-metasilicaat de beste activator te zijn die resulteert in een snelle verharding en een grote sterkte-ontwikkeling. In verschillende artikels werden druksterktes teruggevonden voor cementmortels, geactiveerd met natriumhydroxide. Deze monsters werden allemaal bewaard in gelijkaardige omstandigheden. De resultaten toonden aan dat, afhankelijk van de gebruikte slak, de druksterktes na 28 dagen zeer sterk konden variëren (van 20 tot 55 N/mm²) (Purdon, 1940; Fernandez-Jiménez et al, 1999; Shi et al, 2006). Malolepszy (1986) vond dat NaOH een goede activator is voor slakken, die veel C₂AS bevatten. Afhankelijk van de slaksamenstelling kunnen verschillende activatoren dus meer of minder effectief zijn.

3.4.2 Hydratatie van het Purdocement

In het archief van CBR (1953) wordt een beschrijving gegeven van het hydratatiemechanisme van Purdocement. Ook Purdon (1940) gaf een mogelijke hypothese voor het hydratatiemechanisme van zijn Purdocement. Deze modellen zijn zeer eenvoudig. Bepaalde veronderstellingen lijken ook twijfelachtig. Tegenwoordig worden veel ingewikkeldere modellen voorgesteld, die buiten het bestek van deze masterthesis vallen (Chen et al, 2006). De belangrijkste conclusies uit het archief van CBR en het artikel van Purdon worden hieronder samengevat.

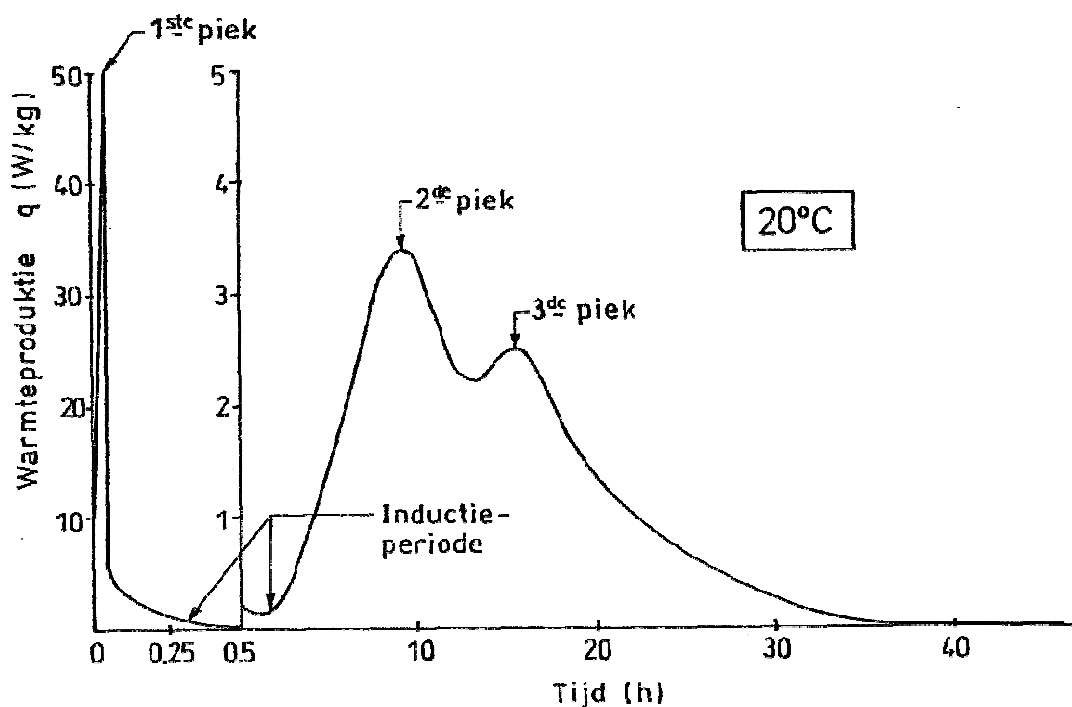
Volgens het onderzoeksrapport van CBR vormt er zich vanaf het moment dat water toegevoegd wordt aan het Purdocement, natriumhydroxide. Natriumhydroxide is een sterke base, die onmiddellijk de silicium en aluminium gel oplost. De oplossing van de slakkorrels volgt hier rap op. Op het zelfde moment vermindert de pH van de oplossing waardoor de aanwezige kalk in de hoogovenslak kan oplossen. De oplossing wordt verzadigd met calciumsilicaat. Er wordt ettringiet ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) gevormd. Het silicium kristalliseert onder de vorm van calcium silicaat hydraat. Er vormen zich belangrijke hoeveelheden aluminium gel die de gehydrateerde mineralen samenhouden. Volgens het rapport van CBR zouden er zich door reactie van natriumhydroxide met aluminium natriumaluminaten vormen, waarin natrium gemakkelijk kan vervangen worden door kalk of andere kationen. Daarom zou Purdocement gevoelig zijn aan chemische aanvallen. Dit lijkt zeer twijfelachtig. In de huidige literatuur wordt niets vermeld over het negatieve effect van de eventuele vorming van natriumaluminaat bij NaOH-geactiveerd slakkencement. Daarnaast kan natriumaluminaat zelfs gebruikt worden als activator (klasse 4) (Shi et al, 2006). Purdon (1940) dacht daarentegen dat NaOH optreedt als een katalyserend agent. Het feit dat het volgens Purdon mogelijk is om van een slakmortel, bijna al de alkali die gebruikt werd als activator er terug uit te wassen, zonder het oplossen of verwijderen van andere substanties zou deze hypothese bevestigen.

Purdon vermeldt in zijn patent (Purdon, 1934) dat ook fluor (in oplossing) kan toegevoegd worden aan het NaOH-geactiveerd slakkencement. In het archief van CBR wordt vermeld dat fluor (F) toegevoegd wordt aan het Purdocement. Er wordt vermoed dat de onderzoekers van CBR zich hebben gebaseerd op het patent van Purdon en het is dus niet zeker is als er effectief fluor werd toegevoegd aan het Purdocement. In het archief van

SOFINA wordt geen melding gemaakt van het toevoegen van fluor, en aangezien bij het maken van Purdocement beton enkel mengwater dient toegevoegd te worden (archief SOFINA), kan er in ieder geval geen fluor-oplossing toegevoegd zijn aan het beton. In het archief van CBR wordt de werking van het fluor in het beton beschreven. De fluor reageert met aluminium en onttrekt zo bij het begin van de hydratatie een hoeveelheid aluminium, die niet onmiddellijk kan reageren met het mengwater. De onmiddellijke hydratatie van het aluminium wordt zo vermeden. Fluor treedt dus op als bindingsregulator.

3.4.3 Hydratatiwarmte

Tijdens het verharden van cement komt hydratatiwarmte vrij. Het meten van de hydratatiwarmte gebeurt volgens de Belgische norm NBN B12-213 door toepassing van de geleidingsmethode. Hierbij wordt de ogenblikkelijke warmteproductie q [J/gh] bepaald in functie van de verhardingsduur. Dit gebeurt onder isotherme omstandigheden. De cumulatieve warmteproductie Q wordt gevonden door het verloop van de warmteproductie q te integreren over de tijd. Figuur 4 geeft een beeld van een hydratatieproef (Taerwe en De Schutter, 1997).



Figuur 4: Resultaat isotherme hydratatieproef (Taerwe en De Schutter, 1997)

Portland cement:

De vroege hydratatie van Portland cement kan opgedeeld worden in 5 periodes

1. Pre-inductieperiode
2. Inductieperiode
3. Versnellingsperiode (post-inductieperiode)
4. Vertragingsperiode
5. Diffusie periode

De eerste piek duurt slechts enkele minuten en wordt toegeschreven aan meerdere fenomenen. In de literatuur bestaat hierover enige onduidelijkheid. De eerste piek wordt meestal toegeschreven aan de vlugge oplossing van alkalisulfaten en aluminaten, de initiële hydratatie van tricalcium silicaat C_3S en de formatie van Alumina ijzeroxide tri-sulfaat, AFt (Shi et al, 2006). Anderen zoals Taerwe en De Schutter (1997) schrijven de oorzaak van de eerste piek toe aan de bevochtiging van de cementdeeltjes, de hydratatie van de vrije kalk (geringe bijdrage) en de hydratatie van calciumsulfaathemihydraat tot dihydraat gips (grootste bijdrage).

Vervolgens daalt de ogenblikkelijke warmteproductie naar een periode van een paar uren met weinig chemische reactiviteit. Daarna stijgt de curve naar een tweede, minder hoge piek ten gevolge van de hydratatie van C_3S naar C-S-H. Er kan zich ook een derde piek voordoen. Hierover bestaat ook onduidelijkheid in de literatuur. Als het C_3A -gehalte groot genoeg is, kan volgens Taerwe en DeSchutter (1997) nog een derde productiepiek optreden. Hoogovencement vertoont normaal een derde piek, die toe te schrijven is aan de hydratatie van de slak, na de portlandactivatie. Bij Portland cement is er meestal geen derde piek aanwezig. Shi et al (2006) beschrijft bij Portland cement ook de mogelijkheid dat er zich een derde piek voordoet ten gevolge van de transformatie van ettringiet ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) naar monosulfaat ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 13H_2O$) maar vermeldt bij de hydratatie van alkali-geactiveerde cement geen aanwezigheid van een derde piek (Shi et al, 2006). Soms wordt de 3^{de} piek ook toegeschreven aan hernieuwde ettringietvorming (Taylor, 1997)

Alkali-geactiveerd slakkencement:

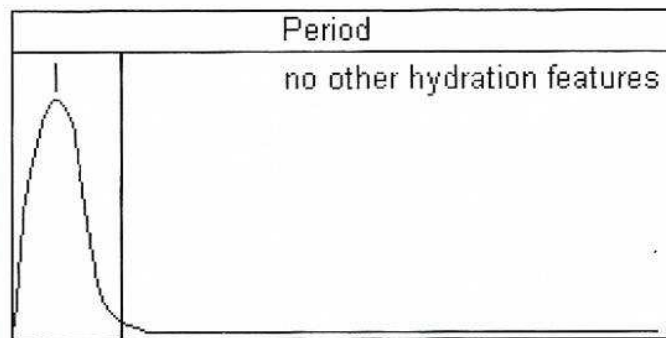
Volgens Shi et al. (2006) kunnen de hydratatiwarmtecurves van alkali-geactiveerd slakkencement, geactiveerd met activators uit de groepen 1, 2, 3 en 6 opgedeeld worden in

3 verschillende klassen (Figuur 5) De eigenschappen van de slakken en de soort en hoeveelheid activator zijn de belangrijkste parameters die het verloop van deze curves bepalen.

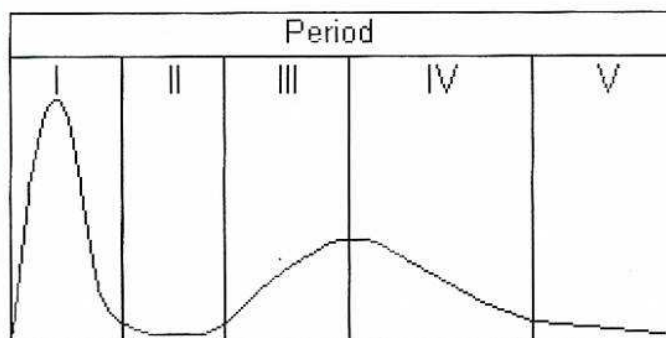
Bij klasse 1 treedt er slechts 1 piek op, gedurende de eerste minuten. Daarna verschijnen geen pieken meer. Een voorbeeld hiervan is het mengen van hoogovenslak met water.

De hydratatiecurve volgens klasse 2 is gelijkaardig aan deze van Portland cement: Er treedt één piek op voor de inductie periode en 1 hydratatiepiek verschijnt na de inductie periode. De eerste piek zou toe te schrijven zijn aan het nat maken en het ontbinden van slakdeeltjes. De tweede piek wordt toegeschreven aan de versnelde hydratatie van de slakken. De hydratatie van slakken, geactiveerd met NaOH kent dergelijk verloop. (Shi et al, 2006)

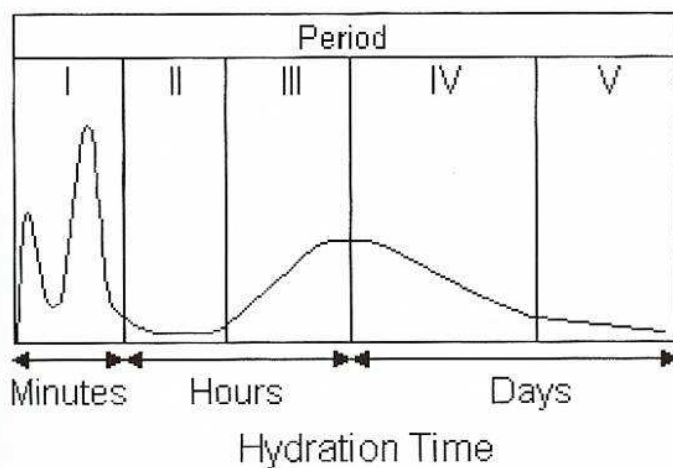
De curves in klasse 3 hebben 3 pieken, één initiële en één extra initiële piek verschijnt voor de inductieperiode. De initiële piek kan lager of hoger zijn dan de extra initiële piek, afhankelijk van de soort activator en de hydratatie temperatuur. De eerste piek wordt toegeschreven aan het nat maken en het oplossen van de slakken. De extra initiële piek wordt toegeschreven aan de reactie tussen opgelost Ca^{2+} , afkomstig van de slak deeltjes, en de anionen of anion groepen van de activators. Het gebruik van meer NaOH bevordert en versterkt de derde of versnelde hydratatie piek, terwijl het gebruik van meer Na_2CO_3 de versnelde hydratatie piek vertraagt. Over het algemeen wordt de hydratatie van alkali-geactiveerd slakkencement versneld en de totale warmtehoeveelheid verhoogd bij het verhogen van de hoeveelheid activator. (Shi et al, 2006)



(a) Class I



(b) Class II



(c) Class III

Figuur 5: 3 klassen warmte-evolutiecurves alkali-geactiveerd slakkencement (Shi et al, 2006)

3.5 Duurzaamheid van alkali-geactiveerd slakkencement

3.5.1 Inleiding

Vaak worden alkali-geactiveerde materialen geprezen om hun goede duurzaamheidseigenschappen. Xu et al (2008) onderzochten de duurzaamheid van beton met slakkencement, vervaardigd tussen 1964 en 1982 in Oekraïne. Deze betonstructuren werden voor 20 jaar blootgesteld aan herhaaldelijke vries-dooi cycli van -20°C tot 20°. Het beton op basis van Portland cement, dat gebruikt werd op dezelfde site was zwaar beschadigd en moest vervangen worden. Toch bleef het beton op basis van alkali-geactiveerd slakkencement intact, en werd het zelfs sterker in de loop van de jaren. Er wordt in het algemeen aangenomen dat de compacte structuur van de calcium-silicaat-hydraten (C-S-H), de fijne poriën en de lage permeabiliteit verantwoordelijk zijn voor de goede duurzaamheidseigenschappen van dit type cement. Ook de lage Ca/Si verhouding zou een positieve invloed hebben op de weerstand tegen zuur-en sulfaataanvallen.

In de literatuur vinden wordt vaak tegenstrijdige informatie gevonden in verband met de duurzaamheid van alkali-geactiveerd beton. Duidelijk is dat de samenstelling van de hoogovenslak en activator een niet onbelangrijke rol spelen in de duurzaamheidseigenschappen van het beton. Slakkenbeton, geactiveerd met natriumsilicaat heeft bijvoorbeeld een betere weerstand tegen vries-dooi cycli dan slakkenbeton, geactiveerd met natriumcarbonaat. (Shi et al, 2006, Douglas et al, 1992)

3.5.2 Duurzaamheidskarakteristieken

Waterpermeabiliteit

Waterpermeabiliteit is een belangrijke eigenschap voor de duurzaamheid van een cementmortel. Het bepaalt de toevoer van water, dat agressieve chemische stoffen kan bevatten. Het kan ook het bewegen van het water tijdens het bevriezen of verwarmen beïnvloeden. Voor een gegeven type cement, heeft de water-cement verhouding de belangrijkste invloed op de doorlatendheid van het beton. De waterdoorlatendheid van beton is groter dan die van cementmortel, door het effect van interne scheuren en continue poriën in de zone tussen de granulaten en de cementmortel. Zoals eerder gezegd verhoogt het

toevoegen van granulaten aan een Portland cementbeton de permeabiliteit door het effect tussen de toeslagstoffen en het cement. Metingen tonen aan dat bij een alkali-geactiveerde cementbeton, de zone tussen de toeslagstof en de mortel sterker is en minder poreus dan bij een beton op basis van Portland cement en daardoor zou het toevoegen van granulaten geen negatief effect hebben op de doorlatendheid van een beton op basis van alkali-geactiveerd slakkencement. (Shi et al, 2006) Vele onderzoeken tonen aan dat voor een gegeven water-cement verhouding of water-slak verhouding, een goed ontworpen alkali-geactiveerde slakkencementmortel over een opmerkelijk lagere porositeit beschikt en een lagere hoeveelheid capillaire poriën bevat dan een Portland cementmortel. Bij een gegeven hoeveelheid activator zal een toename van de water-slak verhouding wel een groter effect hebben op de poriënstructuur en permeabiliteit van een alkali-geactiveerde slakkencementmortel dan dat de toename van de water-cement verhouding heeft op Portland cementmortel. (Shi et al, 2006)

Transport en binding van chloriden

Door de hoge pH van het poriënwater treedt het volgende verschijnsel op. De ijzerionen rond het wapeningstaal reageren met de hydroxylionen en vormen een neerslag van ijzerhydroxide. Deze neerslag op het wapeningsstaal zorgt ervoor dat het ijzer van het wapeningsstaal niet meer kan oplossen. Er vormt zich dus een passiveringslaag van ijzeroxide. (Taerwe en De Schutter, 1987). Chloriden kunnen de passieve oxide film rond het staal vernietigen. Indien chloriden, in voldoende hoeveelheid tot op het wapeningsstaal kunnen doordringen, corrodeert het wapeningsstaal en ontstaat er schade aan de gewapend-betonstructuren. Het is een vaak voorkomend probleem aan de zee kust of op plaatsen waar dooizouten worden gebruikt.

Het herstellen van betonstructuren die beschadigd zijn door chloride-geïnduceerde corrosie is zeer duur. Daarom is het interessant om materialen te gebruiken met een lage chloride permeabiliteit. Talrijke onderzoeken tonen aan dat de chloride diffusie veel trager verloopt in alkali-geactiveerd slakkenbeton dan in Portland cementbeton (Ferreira et al, 2004, Shi et al, 2006). Hakkinen et al (1997) vond dat de diffusie van chlorideionen door alkali-geactiveerd slakkencementbeton 30 tot 40 keer trager verloopt dan in Portland cement. Een indicatie van de weerstand tegen chloride indringing wordt vaak bekomen door een rappe chloride permeabiliteitstest uit te voeren. Over deze testmethode wordt zwaar gediscussieerd door vele onderzoekers omdat ze onder deze testomstandigheden fysische

en chemische veranderingen zou kunnen veroorzaken aan het materiaal (Shi et al, 2006). Testen, uitgevoerd door Douglas et al. in 1992 met deze methode, toonden aan dat mortels met Na_2SiO_3 geactiveerde slakken veel minder poreus zijn en een fijnere poriën structuur hebben dan Portland cement mortels, Na_2CO_3 geactiveerde en NaOH geactiveerde slakken mortels.

Het belangrijkste effect van chloriden is de mogelijke aantasting van de wapening in het beton. Chloriden kunnen ook effect hebben op de cementverbindingen. Men weet dat een grote concentratie aan CaCl_2 Portland cementbeton ontbindt. Het chloride-ontbindingsmechanisme van het cementbeton wordt toegeschreven aan de vorming van Friedels zout ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), dat in volume toeneemt ten opzichte van de samenstellende stoffen en dus expansie veroorzaakt van het beton. Studies toonden aan dat bij het onderdompelen van cementmonsters in een corrosieve oplossing bestaande uit NaCl , MgCl_2 , KCl en MgSO_4 , de sterkte van de proefstukken, aangemaakt met uit NaOH -geactiveerde slakkencement zelfs nog toenam in de tijd, terwijl bij de Portland cementmortels, de sterkte afnam in de tijd (Deja, 1989; Malolepszy, 1994, geciteerd in Shi et al, 2006). Ook een ander onderzoek, waar gebruik werd gemaakt van Na_2CO_3 -geactiveerde hoogovenslakkenmortels vertoonde dezelfde resultaten (Kurdowski et al, 1994, geciteerd in Shi et al, 2006). Shi (2003) vergeleek Portland en alkali-geactiveerde cementmortels die in een 30% CaCl_2 oplossing werden geplaatst. Ook hier werd een veel beter gedrag vastgesteld van de alkali-geactiveerde slakkencementmortel, die perfect weerstand bood terwijl de Portland cementmortel breuken vertoonde en afbrokkelde.

Vorst weerstand

Als het beton tot een bepaalde temperatuur afkoelt, bevriest het vocht in het beton. Als het vriest, zet het water in het beton zich om tot ijs. (Shi et al, 2006). Water dat bevriest zet ongeveer 9% uit. Het water bevriest van buiten naar binnen, waardoor het, in het beton aanwezige water, wordt afgesloten van de omgeving. Dit veroorzaakt interne spanningen en breuken (Taerwe en De Schutter, 1987). Aan alkali-geactiveerd slakkenbeton wordt een goede vries-dooiweerstand toegeschreven, die even goed, of zelfs beter is dan die van Portland cementbeton voor gegeven poriën en luchtholtenstructuur. Het type activator heeft een grote invloed op de vorstweerstand van alkali-geactiveerd slakkencementbeton. Slakkenbeton, geactiveerd met natriumsilicaat heeft meestal de minst poreuze structuur, de grootste sterkte en de beste vorstweerstand (Shi et al, 2006). De inwerking van vorst is

aanzienlijk schadelijker wanneer er tevens dooizouten aanwezig zijn. (Taerwe en De Schutter, 1987) Ook de vorst weerstand van alkali-geactiveerd slakkencement beton heeft de neiging om te verminderen met de toename van zout concentraties. (Shi et al, 2006)

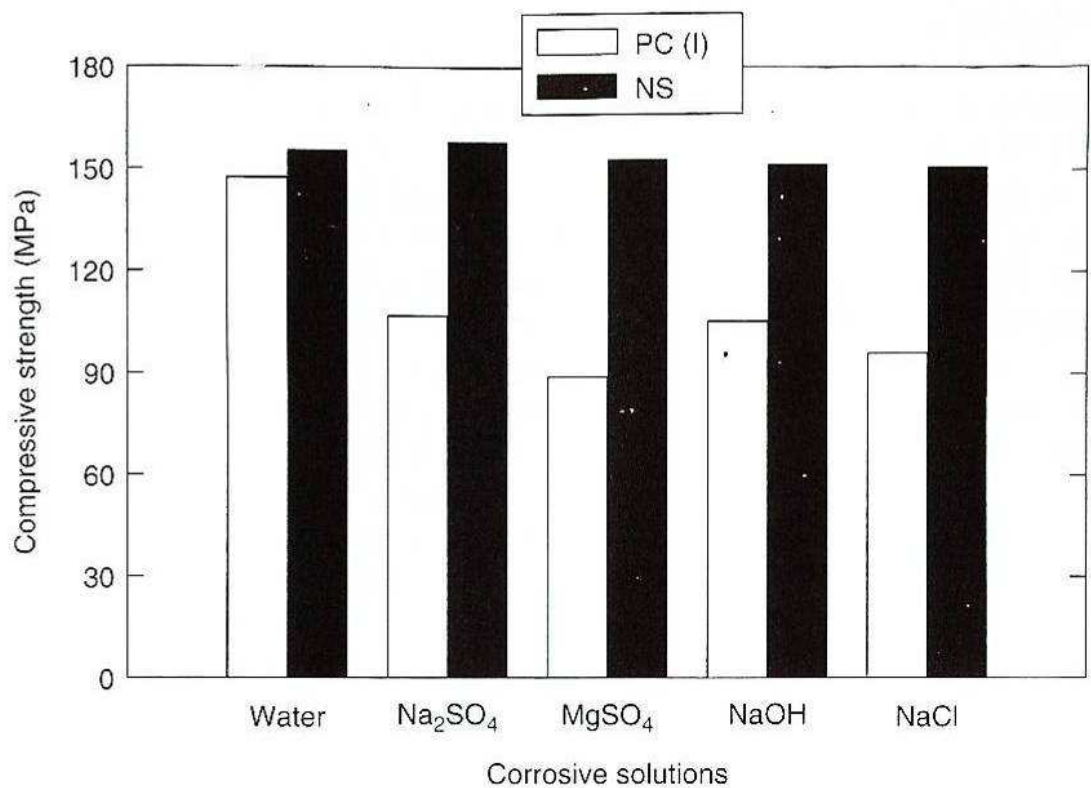
Weerstand tegen zuren

Beton kan ook onderhevig zijn aan een zuuraanval, zoals bijvoorbeeld in rioleringen, betonstructuren in afvalwaterverwerkingsinstallaties, mestilo's,... Beton is niet bestand tegen zuren. De zuren zijn dus in staat de cementgel die voor het grootste deel uit calciumsilicaathydraat bestaat, om te zetten in verbindingen met minder samenhang (calciumzout en kiezelzuur). (Taerwe en De Schutter, 1987) Talrijke experimenten tonen aan dat beton met alkali-geactiveerd slakkencement beter bestand is tegen zuuraanvallen dan Portland cementbeton. Davidovits (1994) stelde vast dat na 580 dagen onderdompelen van monsters in een pH=3 oplossing van salpeterzuur, de Portland cement pasta 2,5 mm was gecorrodeerd, terwijl de alkali-geactiveerde cementmonsters maar 1,3 mm waren gecorrodeerd. Bij het gebruik van azijnzuur, dat agressiever is dan salpeterzuur, wordt het onderscheid nog duidelijker. Na 60 dagen onderdompelen was de corrosiediepte bij Portland cement 15 mm en slechts 5 mm bij alkali-geactiveerd cement. Er zijn verschillende redenen voor (Shi et al, 2006):

- Portland cementpasta bestaat voor 50-60% uit C-S-H met een hoge Ca/Si verhouding (1,5 à 1,8), voor 20-25% uit Ca(OH)_2 en voor 15-20% uit calcium sulfoaluminaten. Alkali-geactiveerd slakkencement bestaat vooral uit C-S-H met een Ca/Si verhouding van ongeveer 1. Het oplossen van Ca(OH)_2 en calcium sulfoaluminaten en de ontkalking van C-S-H met een hoge Ca/Si verhouding in Portland cementpasta zorgt voor een zeer poreuze gecorrodeerde laag. Terwijl het lage kalkgehalte in alkali geactiveerd hoogovenslakken cement zorgt voor een dichte uit silicagel bestaande beschermlaag. (Shi et al, 2006) Het slecht oplosbare kiezelzuur kan een passiverende werking hebben, omdat ze de op te lossen gel onbereikbaar maakt voor zuren. (Taerwe en De Schutter, 1987)
- Een andere factor is het zuurverbruik, nodig voor de vernietiging van de cementmatrix. Alkali-geactiveerd slakkencement heeft een veel hogere zuur neutralisatie capaciteit dan Portland cement bij lage pH waarden, waardoor meer zuur nodig is om de cementmatrix te ontbinden (Shi et al, 2006).

Weerstand tegen alkali corrosie

Gehydrateerd cement heeft een pH die hoger ligt dan 13,5. In sterke alkalische oplossingen kunnen hydratatieproducten toch nog ontbinden. Bij een onderzoek werden pasta's uit Portland cement en alkali-geactiveerd slakkencement in water en in verschillende corrosieve oplossingen geplaatst. De monsters uit Portland cement, vertoonden, onafhankelijk van het type oplossing een sterk verlies in sterkte. De monsters uit alkali-geactiveerd slakken cement bleven nagenoeg gelijk in sterkte, nadat ze werden ondergedompeld in deze corrosieve oplossingen (Figuur 6). De sterkte wordt vergeleken met referentiemonster in water (Shi et al, 2006)



Figuur 6: Drukterkte van Portland cement (PC) en NaOH-geactiveerd slakkencement pasta's in 5% corrosieve oplossingen (Shi et al, 2006)

Weerstand tegen sulfaten

Een sulfaataanval is het ontbinden van beton ten gevolge van een chemische reactie die optreedt als beton blootgesteld is aan een oplossing die een voldoende hoge concentratie aan opgeloste sulfaten bevat. Dit komt bijvoorbeeld voor in agrarische omgeving, waar sulfaten in het grondwater zitten. (Shi et al, 2006) Sulfaten kunnen dus een schadelijke reactie opwekken in het beton. Dit gebeurt enkel als er aluminaten in het cement zitten waarmee de sulfaten kunnen reageren. Er wordt ettringiet gevormd dat zorgt voor spanningen en scheurvorming in het beton. Er kunnen sulfaatbestendige cementen gemaakt worden. Doordat er weinig aluminaten aanwezig zijn in deze cementen, kan er geen ettringiet gevormd worden. Voorbeelden van sulfaatbestendige cementen zijn hoogovencementen met een slakgehalte van meer dan 70% of Portland cement met een laag C_3A -gehalte. (Taerwe en De Schutter, 1987) Sulfaataanvallen op Portland cementbeton zijn reeds uitvoerig onderzocht. Uit verschillende studies blijkt dat, onafhankelijk van zijn samenstelling, alkali-geactiveerd slakcimentbeton veel beter is bestand tegen sulfaataanvallen dan beton uit Portland cement, en even goed of zelfs betere resultaten geeft dan sulfaat resistent Portland cementbeton (Shi et al, 2006). Hakkinen (1987) onderzocht cementpasta's die werden ondergedompeld in 10% Na_2SO_4 oplossing. De Portland cementmonsters werden aangetast, terwijl de monsters uit alkali-geactiveerd slakciment zeer goed weerstand boden. Alkali-geactiveerd cement toont een zeer goed gedrag als het ondergedompeld wordt in Na_2SO_4 oplossing. Bij het onderdompelen in $MgSO_4$ oplossing wordt het cement op basis van alkali-geactiveerde slak meestal meer beschadigd dan in Na_2SO_4 , maar blijft zijn gedrag even goed of beter dan dat van Portland cement. (Shi et al, 2006)

De (alkali-activator)oplossing/slak verhouding heeft een aanzienlijk effect op de weerstand tegen corrosie in een $MgSO_4$ oplossing. Een stijging in de verhouding vermindert de weerstand tegen corrosie. Ten gevolge van deze stijging neemt nochtans de hoeveelheid alkali-activator toe in het systeem. Dit wil zeggen dat het negatieve effect ten gevolge van de water/slak verhouding, het positieve effect van de activator overstijgt (Shi et al, 2006).

Alkali-granulaat reactie

Alkali-granulaat reacties kunnen worden onderverdeeld in alkali-silicareacties en alkali-carbonaatreacties. Deze kunnen leiden tot scheuren in het beton. Alkali-silica reactie is een chemische reactie in het beton tussen bepaalde silicaathoudende bestanddelen en alkaliën. Het reactieproduct is een alkali silicaat gel die zwelt als het vocht absorbeert en zo expansie en breuken in het beton veroorzaakt. De alkali-carbonaat reactie is een expansief proces, afkomstig van de reactie tussen dolomiet in carbonaat granulaten en de alkaliën in de betonmengeling. Een hoge hoeveelheid alkaliën in de betonmengeling is één van de belangrijkste voorwaarden opdat alkali-granulaat reacties zouden kunnen optreden. Verschillende studies vertonen verschillende resultaten. Bij een studie uit 1996 door Gifford en Gillott (1996) werd aan alkali-geactiveerd slakkenbeton en Portland cementbeton een granulaat toegevoegd dat reactief is op het vlak van alkali-silica reactie of alkali-carbonaat reactie. Bij de alkali-carbonaat reactie vertoonde alkali-geactiveerd slakkenbeton na een jaar dubbel zoveel expansie als Portland cementbeton en er vertoonden zich grote breuken binnen enkele weken opslag. Op het vlak van alkali-silica reactie, was er veel minder expansie bij alkali-geactiveerd slakkenbeton dan bij Portland cementbeton. Andere studies vertonen dan weer tegenovergestelde resultaten. Het blijkt dat de alkali-granulaat reacties zeer afhankelijk zijn van het type activator dat is gebruikt. Men kan besluiten dat alkali-granulaat reacties zeker voorkomen bij alkali-geactiveerd slakkencementbeton als het granulaat alkali-reactief is. De expansie zal afhangen van het granulaat en de samenstelling van het cement. (Shi et al, 2006)

Carbonatatie

Carbonatatie is een reactie van gehydrateerd cement en koolstofdioxide. (Shi et al, 2006) Door het binnendringen van het koolzuur uit de lucht, verlaagt de pH van het poriënwater van meer dan 13 tot ongeveer 8. Daardoor neemt de hoeveelheid hydroxylionen af en neemt het aantal waterstofionen toe. Wanneer een pH van 8 wordt bereikt wordt de passiveringslaag rond het wapeningsstaal aangetast, waardoor de wapening kan roesten. Als de wapening door dit fenomeen begint te roesten is er sprake van door carbonatatie geïnitieerde wapeningscorrosie (Taerwe en De Schutter, 1987) Al de cement-hydratatieproducten kunnen reageren met koolstofdioxide en vormen calciumcarbonaat en andere producten. Carbonatatie treedt niet op in droog beton of beton met 100% relatieve vochtigheid. De optimale omstandigheid voor carbonatatie is bij 50% relatieve vochtigheid.

Carbonatatie komt ook vaak voor met krimp, waardoor het oppervlak breuklijnen kan vertonen. In een studie door Byfors et al. (1989) werden alkali-geactiveerde slakken vergeleken met Portlandcement. De carbonatatie van het alkali-geactiveerd slakkenbeton met een water/slak verhouding van 0,35 was gelijk aan die van een Portland cementbeton met een water/cement verhouding van 0,60. Alkali-geactiveerd slakkenbeton carbonateert dus veel sneller dan beton uit gewoon Portland cementbeton. Carbonatatie heeft weinig effect op de sterkte van Portland cement beton, maar gecarbonateerd alkali-geactiveerd slakkenbeton vermindert wel in sterkte. (Bakharev et al, 2001, geciteerd in Shi et al, 2006). Er zijn wel onderzoeken waar men gelijkaardige resultaten bekwam voor alkali-geactiveerd slakkenbeton en voor beton uit Portland cement, of waar zelfs het beton met alkali-geactiveerde slak een kleinere carbonatatediepte bezat, (maar dit zijn uitzonderingen) (Puertas et al, 2005). De belangrijkste oorzaak voor de grotere carbonatatediepte zou liggen in het feit dat bij het drogen alkali-geactiveerd slakkenbeton een zeer grote krimp vertoont. Hierdoor ontstaan breuklijnen in het betonoppervlak die kunnen waargenomen worden met een elektronenmicroscop, en die resulteren in een snellere carbonatatie, zeker bij lagere relatieve vochtigheid (Shi et al, 2006). Volgens Puertas et al (2007) heeft alkali-geactiveerde slakkenbetonpasta een lagere weerstand ten aanzien van carbonatatie omdat de carbonatie rechtstreeks aangrijpt op de C-S-H gel. Bij Portland cement pasta's, treedt carbonatatie eerst op op de portlandiet en vervolgens pas op de C-S-H gel. De CO_2 reageert met de Ca^{2+} ionen in de zone tussen de silicat ketens van de C-S-H gel

Corrosie van wapening in alkali-geactiveerd cement beton

Als staal blootgesteld wordt aan bepaalde klimatologische omstandigheden gaat het corroderen door een reactie van het ijzer met zuurstof en water. Het gevormde roest neemt een grotere plaats in dan het oorspronkelijke ijzer, waardoor het beton rond de wapening uit elkaar wordt gedrukt. (Taerwe en De Schutter, 1987) Als Portland cement volledig gehydrateerd is, heeft het meestal een pH van meer dan 13, hoofdzakelijk ten gevolge van de aanwezigheid van alkali-hydroxides. Dit zorgt voor een passieve laag op het oppervlak van het wapeningsstaal. (Shi et al, 2006) Door die lage zuurtegraad van het poriënwater reageren de ijzerionen met gevormde hydroxylionen zodat er een neerslag van ijzerhydroxide wordt gevormd. (Taerwe en De Schutter, 1987) Die zeer dichte, onpenetereerbare film zorgt er voor dat de corrosie van het staal niet verder uitbreidt. Door

carbonatatie van het beton of door transport van chlorides tot aan het staaloppervlak kan deze laag doorbroken worden. Eens deze laag doorbroken is kan het staal zeer rap corroderen. (Shi et al, 2006)

Onderzoeken toonden aan dat ook op de oppervlakte van het wapeningsstaal in alkali-geactiveerd cementbeton, zich een passieve laag bevindt. Staal in alkali-geactiveerd slakkenbeton heeft meestal een veel hogere corrosiegraad dan deze in Portland cement beton. Sommige bijproducten, gebruikt als activator, kunnen chlorides en sulfaten bevatten die corrosie kunnen veroorzaken van het staal in het beton. (Shi et al, 2006)

Weerstand tegen vuur

Beton heeft over het algemeen een goede brandweerstand in vergelijking met andere materialen zoals staal en hout. Alkali-geactiveerd slakkenbeton wordt vermeld als een beton met een zeer goede brandweerstand. De brandweerstand van alkali-geactiveerd beton hangt af van de samenstelling van het cement. Gehydrateerd Portland cement bevat een grote hoeveelheid calciumhydroxide die bij 400 à 500°C ontbindt. In gehydrateerd alkali-geactiveerd cement is normaal gezien geen calciumhydroxide aanwezig en dit geeft het cement een betere weerstand tegen hoge temperaturen. Bij 750°C vertoont alkali-geactiveerd cementbeton een veel grotere krimp dan Portland cement, maar ook een veel grotere reststerkte. Door de lage capillariteit, is er wel een groter risico op explosief spatten van alkali-geactiveerd slakkenbeton bij hoge temperatuur. (Shi et al, 2006)

Weerstand tegen slijtage.

De slijtage wordt veroorzaakt door het herhaaldelijk uitoefenen van wrijving op het beton, wat verband houdt met verkeer op bestratingen en industriële vloeren. Het kan ook veroorzaakt worden door erosie ten gevolge van de stroming van water in pijpen of kanalen of door cavitatie (Shi et al, 2006). Weinig onderzoek werd verricht over dit onderwerp. Pu et al (1989) deed onderzoek op dit punt en vermeldt dat beton op basis van alkali-geactiveerd slakkencement een betere weerstand vertoonde tegen inwerking van het verkeer dan bij gebruik van gewoon Portland cement.

Weerstand tegen bevochtigen-en-drogen

Cyclussen waarbij het beton constant nat wordt en dan weer uitdroogt kan de betonstructuur beschadigen. Uit een studie van Deja (1988) bleek dat natmaken en drogen van alkali-geactiveerd slakkenbeton weinig invloed heeft op de druksterkte, maar dat het wel invloed kan hebben op de buigsterkte, zoals bij Portland cementbeton.

3.6 Besluit

Uit laboratoriumonderzoek en ervaring blijkt dat er toch nog enkele problemen zijn waar in de toekomst nog onderzoek moet naar worden verricht.

- Alkali-geactiveerd cement en beton heeft vaak problemen met uitbloeiingen door het uitlekken van alkaliën die reageren met CO_2 in de lucht en zo een alkali-carbonaat vormen.
- De chemische en mechanische karakteristieken van het ruwe materiaal kunnen veel variëren, daarom is een grotere kwaliteitscontrole vereist.
- Alkali-geactiveerd slakkenbeton vertoont vaak grotere krimp bij het drogen. Dit kan leiden tot scheurvorming in droge omstandigheden. Hierdoor versnelt de carbonatatiereactie waardoor corrosie van de wapening mogelijk wordt.
- De meeste, op de markt verkrijgbare chemische toeslagstoffen zijn voor Portland cementen; ze werken dan ook meestal niet bij alkali-geactiveerde cementen.
- Er zijn wereldwijd nog maar weinig prestatie-gerichte normen en standaarden over alkali-geactiveerd cement. Door de andere eigenschappen van alkali-geactiveerd cement en Portland cement is het noodzakelijk andere normen en eisen te maken voor dit materiaal.
- De prestaties van traditioneel Portland cement zijn op de meeste vlakken nog altijd beter dan deze van alkali-geactiveerd cement, maar toch scoort alkali-geactiveerd cement op sommige vlakken, zoals duurzaamheid, beter dan Portland cement.

(Shi et al, 2006)

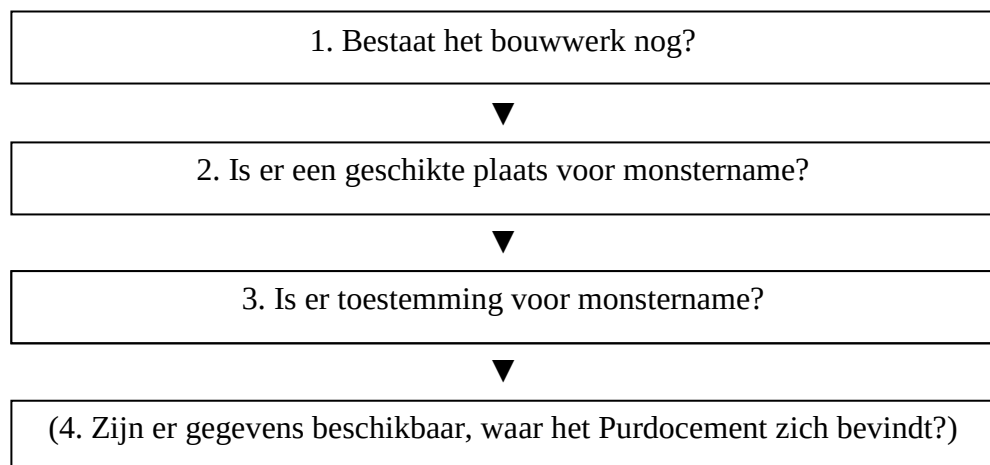
Hoofdstuk 4: Zoektocht naar het Purdocement

4.1 Inleiding

Op 28 augustus 1985 werd door Guy Raymond een interview afgenomen van de vrouw van A. O. Purdon. Dit interview had tot doel zo veel mogelijk te weten te komen over het leven en werk van haar man en informatie te verkrijgen over het Purdocement. Aan de hand van het interview werd ook een lijst opgesteld met beschrijving van een 20-tal bouwwerken die volledig of gedeeltelijk met Purdocement vervaardigd waren. Met behulp van deze beschrijvingen werd getracht bouwwerken terug te vinden en na te gaan als deze geschikt waren voor monsternamen.

4.2 Verdere uitwerking van de lijst “la visite à madame Purdon”, 28 augustus 1985

De bouwwerken in de lijst (bijlage B) zijn onderverdeeld in 3 categorieën: gebouwen, werken voor de staat en werken voor de industrie. De beschrijvingen zijn vaak zeer vaag of niet éénduidig waardoor het niet eenvoudig is om sommige gebouwen terug te vinden. Er werden 4 opeenvolgende criteria vooropgesteld voor het vinden van een geschikte plaats om monsters te nemen:



Criterium 1 vergt niet veel uitleg, het spreekt voor zich dat als het gebouw niet meer bestaat, er ook geen monsters kan genomen worden. Criterium 2 is vaak van belang in residentiële gebouwen, waar het beton verwerkt zit in balken en kolommen die niet gemakkelijk bereikbaar zijn. Tevens werd Purdocement gebruikt in de funderingen van

gebouwen, welke moeilijk bereikbaar zijn en dus minder of niet geschikt zijn voor monsternamen. Indien uiteindelijk een gebouw wordt gevonden dat aan de eerste 2 criteria voldoet, kan toestemming gevraagd worden aan de beheerder van het gebouwen voor het nemen van betonmonsters. Tenslotte moet er in de bouwwerken waar monsters gaan genomen worden ook bepaald worden waar het Purdocement zich exact bevindt. Vroeger werden weinig bouwgegevens bijgehouden. Daarom is het vaak bijna onmogelijk om nog gegevens terug te vinden over de plaats waar dit cement gebruikt is in het gebouw. Aan criteria 4 is dus zelden voldaan. Dit kan omzeild worden door het nemen van verschillende samples van het beton en die chemisch te analyseren in het labo. Zo kan onderzocht worden welke delen van het gebouw uit Purdocement bestaan. De chemische analyse van deze samples werd uitgevoerd door ASCEM. Hieronder wordt een overzicht gegeven van de bouwwerken. Indien deze nog terug te vinden zijn worden ze eveneens besproken.

4.3 Niet teruggevonden bouwwerken

Sommige bouwwerken op de lijst bestaan niet meer. Zo werd in een informatiebrochure over Expo 58 teruggevonden dat het Zwitsers paviljoen en het Elektriciteitspaleis afgebroken zijn, kort na Expo 58. In andere gevallen is de beschrijving van de gebouwen onduidelijk of niet eenduidig, waardoor het onmogelijk is de gebouwen terug te vinden. Zo bestaan er bijvoorbeeld in Couvin verschillende professionele en middelbare scholen. Veel beschrijvingen bestaan enkel uit straatnamen, waardoor het niet duidelijk is om welk gebouw uit de straat het precies gaat. Soms zijn de bouwwerken wel terugvindbaar, maar zijn de beschrijvingen van de uitgevoerde werken zo vaag, en het bouwwerk zo groot, dat het onmogelijk is, te weten waar het Purdocement zich exact bevindt in het gebouw. In het zuidstation werd bijvoorbeeld een keermuur uitgevoerd met Purdocement. Ondanks het feit dat de NMBS bereid was mee te werken aan het onderzoek, bleek het onmogelijk om op te sporen waar de keermuur zich bevond in het zuidstation. Tijdens aanpassingswerken voor de HST, werden in de jaren '90 verschillende keermuren verwijderd, waardoor ook de mogelijkheid bestaat dat het cement niet meer in het gebouw aanwezig is. Er werd ook contact opgenomen met de overheidsinstantie die de Waalse waterwegen beheert (Direction générale opérationnelle de la Mobilité et de Voies hydrauliques), om informatie te bekomen over de werken aan de Haine en het kanaal in Quaregnon. Zij vertelden dat de oevers in Quaregnon afgebroken zijn bij de vervanging van het oude kanaal door een autosnelweg. Er werden geen werken teruggevonden uit de jaren '50 aan de Haine in

Obourg. Er werd in die periode wel een werk uitgevoerd aan de Haine in de buurgemeente Havré, waarbij de dijken verhoogd werden en een stuw werd gebouwd. Deze werken werden uitgevoerd door een andere aannemer dan ‘Vermeulen’. Er werden plannen en een uittreksel van het bestek waarin een beschrijving staat van de gebruikte materialen opgestuurd. Hieruit blijkt dat er voor bepaalde constructiedelen inderdaad metallurgische cementen werden voorgeschreven, maar het is niet duidelijk als het gaat om Purdocement of een ander type cement.

Volgende lijst geeft een kort overzicht van de werken die niet teruggevonden werden:

Gebouwen:

Kreupelenstraat:	Niet eenduidig
De “Marie – José”	Niet meer teruggevonden
Residentie “Sunny”:	Niet meer teruggevonden
Residentie “Breughel”:	Niet meer teruggevonden
“le victory”:	Niet meer teruggevonden
Churchilllaan	Niet eenduidig
Avenue Montjoie, Namen:	Niet eenduidig
Gebouw op het station van BP	Niet eenduidig /onduidelijk

Werken voor de staat:

Wetstraattunnel	Purdocement niet opspoorbaar
Zuidstation; keermuur voor NMBS:	Purdocement niet opspoorbaar
Afleiding van de Haine in Obourg (oevers + stuw)	Niet meer teruggevonden
Verhoging van de linkeroever (kanaal in Quaregnon)	Afgebroken
Middelbare en professionele school Couvin:	Niet eenduidig
Expo 58 fundering Zwitsers Paviljoen:	Afgebroken
Expo 58 fundering Elektriciteitspaleis:	Afgebroken

Werken voor de industrie of de private sector:

Verlenging van Elektriciteitscentrale van Auvelais:	Afgebroken
Gieterijen in Wilsele	Niet meer teruggevonden
Fabriek S E M in Haren	Niet meer teruggevonden
Paleis Eeuwfeest: beton”tegels”	Purdocement niet opspoorbaar

4.4 Hoek tussen Breydelstraat nr 9 en Oudergemlaan nr 15

Sommige gebouwen werden wel teruggevonden, zoals het gebouw op de hoek tussen de Breydelstraat en de Oudergemlaan. Dit gebouw (Figuur 7), dat eind jaren 50 werd gebouwd, bestaat nog. Op het gelijkvloers bevindt zich een supermarkt (Carrefour) en een tankstation (Shell). Op de bovengelige verdiepingen bevinden zich appartementen. Het gebouw bezit een kleine kelder onder het tankstation, voor de stockage van de brandstof. De enige zichtbare / bereikbare betonstructuren bevinden zich op het gelijkvloers. Er zijn



Figuur 7: Hoek tussen Breydelstraat nr 9 en Oudergemlaan nr 15.

de cirkelvormige kolommen aan de gevel, die zichtbaar zijn op de foto (Figuur 7), en er zijn ook betonnen kolommen in de supermarkt aanwezig. Alle kolommen zijn voorzien van een coating. Niets van het zichtbare beton in het gebouw vertoont tekenen van ernstige betonaantasting. Door de bestemming van het gebouw is het echter onmogelijk om hier betonmonsters te nemen. In het stadsarchief van de stad Brussel zijn bouwgegevens en architectuurplannen terug te vinden van dit gebouw. Deze plannen werden in 1954 getekend. Dit bevestigt dat het gebouw mogelijk met Purdocement gebouwd is. In het archief werden geen gegevens teruggevonden over de locatie van Purdocement in het gebouw.

4.5 Royal building

De Royal Building (Figuur 6), ook wel gekend als de ‘Tour Albert’ telt 22 verdiepingen. Het gebouw bestaat uit een hoofdgebouw en 2 bijgebouwen van 7 verdiepingen. Het staat op één van de hoogste punten van Brussel en biedt een adembenemend uitzicht op de stad. Het gebouw werd afgewerkt in 1963. Aangezien het Purdocement maar tot 1959 op de markt kwam, betekent dit dat een groot deel van het beton in het gebouw waarschijnlijk niet met Purdocement vervaardigd is. In de kelder van het gebouw bevindt zich een archief

waar verschillende documenten in verband met het gebouw bewaard worden. Opzoekingswerk in dit archief leverde echter geen informatie op over het type cement, gebruikt in het gebouw. Verschillende bewoners van het gebouw zitten in een comité, die verantwoordelijk is voor het beheer van het gebouw. Op 15 april 2011 werd een vergadering bijgewoond waarin informatie werd bekomen over de staat van het gebouw. Ten gevolge van de bouw van de metro in de jaren 60-70 is een deel van het gebouw lichtjes verzakt. In de kelder bevinden zich zichtbare betonstructuren. Dit beton vertoont geen sporen van betonaantasting. Aan de buitenzijde van



Figuur 8: Zuid gevel Royal building

het gebouw zijn wel sporen van betonaantasting aanwezig. Op het beton van de balkons aan de oostzijde van de kleine bijgebouw zijn roodbruine verkleuringen waarneembaar door het uitvloeien van roestproducten. Bij deze bijbouw zijn ook uitbloeiingen zichtbaar op het gevelmetselwerk, ter hoogte van waar de betonnen plaat van het platte dak ligt (Figuur 9). Doordat geen spouw aanwezig is tussen het gevelmetselwerk en de structuur is het mogelijk dat deze uitbloeiingen afkomstig zijn van de betonplaat. In 2007 werden



Figuur 9: Oostelijk bijgebouw

boringen genomen van het balkon op het bovenste (7^{de}) verdiep. Het beton was van een zeer slechte kwaliteit en het was niet mogelijk om druktesten uit te voeren op de betonmonsters. Het beton was sterk gecarbonateerd (tot 45 mm diepte), wat volgens de onderzoekers de oorzaak was van de wapeningscorrosie. Op de balkons aan alle andere zijden van het gebouw is geen beschadiging waarneembaar. Nochtans bevinden de beschadigde balkons zich niet aan de zijde van het gebouw waar de grootste weerbelasting te verwachten is. Dit blijkt ook uit de toestand van het gevelmetselwerk, wat

duidelijk meer beschadigd is aan de bovenzijde van de zuid gevel van het hoofdgebouw. Zeer veel gevelstenen zijn gebroken. Dit komt waarschijnlijk door vorstschade. De voegen tussen de stenen zijn van zeer slechte kwaliteit en zorgen ervoor dat water gemakkelijk in de gevel dringt. Bij vriesweer zet dit water uit, wat zorgt voor spanningen en breuken in de gevelstenen. Op sommige plaatsen werd een beschermingslaag aangebracht op de gevelstenen. Na enkele jaren bleken deze stenen nog meer aangetast dan het onbeschermd metselwerk. Door de beschermingslaag kan het water moeilijker ontsnappen uit de gevel waardoor de vorstschade nog vergroot.

Doordat de problemen in het bijgebouw van de Royal Building, niet optreden in de rest van het gebouw, zou dit mogelijk een indicatie kunnen zijn dat het beton, gebruikt in het bijgebouw, gemaakt is met een ander type cement. Het probleem in verband met uitbloeiingen is een typisch probleem van alkali-geactiveerd slakkencement, net als de grote carbonatatie diepte. Dit zijn louter veronderstellingen, die enkel kunnen bevestigd worden via analyse van het beton. Door de onzekerheid over het al dan niet aanwezig zijn van Purdocement en het residentiële karakter van het gebouw is het gebouw weinig geschikt voor monsternamen.

4.6 Koning overwinnaarsplein nr 12 en 13

Het gebouw op het Koning Overwinnaarsplein nr 12 en 13 bestaat ook nog (Figuur 10). Het is een residentieel gebouw waarin de betonstructuren zeer moeilijk zichtbaar zijn. De balkons tonen geen tekenen van betonschade. Door de opbouw en de bestemming van dit gebouw lijkt dit niet geschikt voor monsternamen.



Figuur 10 Koning Overwinnaarsplein 12 en 13

4.7 Parking 58, Brussel

In de aanloop naar Expo 58 heerste er in België een echte bouwwoede. Naast de tijdelijke installaties op de Heizel werden overal grote infrastructuurwerken en bouwprojecten uitgevoerd waarvan het resultaat ook vandaag nog het stadsbeeld bepaalt (Berckmans en Bernard, 2007). ‘Le Purdociment’ heeft hier ook kunnen van profiteren. Verschillende bouwwerken die op de lijst staan werden gebouwd in het kader van Expo 58. Zo waren de funderingen van het Zwitsers paviljoen en het elektriciteitspaviljoen volledig vervaardigd met Purdocement. In het centrum van Brussel werd een grote bovengrondse parking



Figuur 11: parking 58 zicht op toegangshelling

gebouwd van meerdere verdiepingen met het oog op de parkeergelegenheid in het kader van Expo 58. Dit gebouw, ‘Parking 58’ (Figuur 11), werd voor een groot deel vervaardigd met Purdocement. Bij de bouwwerken van een wereldtentoonstelling zoals Expo 58 wordt graag en vaak gebruik gemaakt van vernieuwende materialen en technieken. Het gebruik van Purdocement in verschillende van die gebouwen is hier niet vreemd aan. Al moet gezegd dat bij parking 58, de belangrijkste reden voor het gebruik van Purdocement, de lage kostprijs was. Dit gebouw is echter voor vele andere redenen ook speciaal. De balkenstructuur bestaat uit ter plaatse gestorte voorgespannen liggers (Figuur 12), waarbij de voorspanwapening is ingebracht in een omhulsel van mortel. Dergelijke structuur is vrij uniek. (Gillis, 2007) De parkeergarage is bovengronds. Dit is atypisch voor België, waar men ondergrondse parkeergarages prefereert, omdat deze minder plaats vereisen en het stadsbeeld minder beïnvloeden. Er gaan dan ook stemmen op om dit gebouw binnen afzienbare tijd af te breken en te vervangen door een nieuwe ondergrondse parkeergarage.

STRUCTUUR

De onderste 6 verdiepingen werden gebouwd in de 2^{de} helft van de jaren '50. Het is enkel in deze verdiepingen dat Purdocement kan aangetroffen worden. De verdiepingen 7, 8, 9 en 10 zijn pas later op de bestaande structuur geplaatst. De onderste 6 verdiepingen zijn voorzien van een asfalt toplaag, die hier en daar grote gaten vertoont waar de betonnen vloerplaat zichtbaar is. Er zijn ook veel sporen van vroegere herstellingen aan de deklaag. Deze beschadigingen bevinden zich bijna uitsluitend op de afdeklaag van de hellingen in het gebouw, waar veel meer en snellere circulatie van auto's is dan op de parkeerplaatsen zelf. Het aantal schadegevallen stijgt ook duidelijk bij lager gelegen verdiepingen, doordat ook hier veel meer verkeer is dan in de hoger gelegen verdiepingen. Bij het bezoek aan parking 58 op 14 maart 2011 waren er herstellingswerken aan de afdeklaag aan de gang. Bij de bovenste, nieuwere verdiepingen is geen deklaag aanwezig op het beton.



Figuur 12: Balkenstructuur parking 58

BETONEROSIE

In het archief van SOFINA werden verschillende brieven teruggevonden uit de periode november 1959 - maart 1960 die gaan over het Purdocement in parking 58. Blijkbaar was er een probleem van betonerosie bij de elementen vervaardigd uit Purdocement. Er werd betonerosie (Figuur 13) op de hellingen en de vloeren van de parking vastgesteld. Het dak waar bijna geen circulatie was, was ook aangetast en het beton vertoonde daar dezelfde schade als op de meest beschadigde plaatsen. Deze brieven geven ook een redelijke

indicatie waar het Purdocement kan aangetroffen worden in parking 58. BATIMENTS & PONTS S.A (B&P). heeft een brief geschreven naar La SOFINA S.A. waarin zij deze problemen aankaarten. Prof M. L. Louis van de universiteit van Leuven heeft de toestand van het beton onderzocht in opdracht van SOFINA. B&P heeft via Prof. A. Paduart en het bureau SECO ook gevraagd hun interpretatie van de feiten te geven. Het is interessant om op deze brieven dieper in te gaan omdat zij ons veel leren over het Purdocement.

Prof. M. L. Louis merkte op dat het beton in de parking een gebruiksbeschermlaag had moeten krijgen die bestand was tegen circulatie van voertuigen, zoals gebruikelijk is in parkeergarages. Hij stelt dat de schade vooral op lagere etages veel erger is door de grotere circulatie die daar plaatsvindt. Het feit dat er geen beschadiging is op de plaatsen waar geen circulatie is, zoals parkeerplaatsen, staft dit. De samenstelling van het beton, gebruikt in parking 58 is ook niet geschikt voor mechanische belasting. Dit wordt volgens de professor bewezen door talrijke studies en ook gestaafd door ontelbaar veel voorbeelden van constructies uit gewapend beton waar de vloer een bekleding krijgt, zelfs waar geen zware mechanische belasting te vrezen is. Prof. A Paduart reageert hierop dat delen die vervaardigd waren in Portland cement en onderhevig waren aan dezelfde verkeersbelasting, helemaal geen sporen vertoonden van betonerosie en dat daarom de afwezigheid van een gebruikslaag niet als excuus kan ingeroepen worden.



Figuur 13: Gat in de deklaag van de toegangshelling op verdiep 3 van parking 58. Het onderliggende beton is duidelijk geërodeerd.

In verband met de beschadiging op het dak, waar weinig circulatie is, beweert prof M.L. Louis dat de inwerking van de regen op het verse beton in rekening moet gebracht worden. Hij citeert hierbij de gebruiksaanwijzing van het cement:

“We raden aan om een teveel aan water te vermijden. Het percentage water hangt af van de minimale vloeibaarheid die nodig is om het beton te verwerken. We raden aan om rivierzand te gebruiken, geen granulaten te gebruiken die klei bevatten, het beton te beschermen tegen de regen gedurende de verharding en om het cement niet te gebruiken voor metselwerk en als deklaag/afwerklaag”

Regen zou een zeer negatieve invloed kunnen hebben op het beton. Hij zegt ook dat het vibreren van het beton een verschillend effect kan hebben bij verschillende cementsoorten. Vibreren heeft een negatievere invloed op het Purdocementbeton als op gewoon Portland cementbeton door de overmatige hoeveelheid water die ontstaat tijdens het vibreren. Dat verklaart waarom in sommige centrale ronde kolommen de buitenste laag bros is, in tegenstelling tot de minder zwaar belaste vierkante kolommen aan de gevel. De centrale kolommen zijn zwaarder, meer belast en waarschijnlijk langer gevibreerd.

B&P vermeldt dat werknemers van ‘Le Purdociment’ tijdens de bouw vele malen de werf bezocht hebben en daar hebben kunnen vaststellen hoe het cement verwerkt werd. Tijdens deze periode heeft noch het bureau SECO, noch B&P inlichtingen gekregen over speciale zaken waar diende rekening mee te worden gehouden tijdens het betonneren. ‘Le Purdociment’ was op de hoogte van de manier van werken op de werf van parking 58 en het is daarom volgens B&P wat laat en goedkoop om 3 jaar later op te merken dat de huidige toestand het gevolg is van oncontroleerbare hypothesen zoals, het plaatsen van het beton in slechte omstandigheden, overvloed aan water, onzekerheid over het vibreren...’Le Purdociment’ was zelfs teleurgesteld als de aannemers, door twijfel over het gedrag van Purdocement, (helaas te laat) hadden beslist om het laatste deel van het gebouw, alsnog uit te voeren met Portland cement.

Prof M. L. Louis stelt dat bij het gebruik van een type cement, dat niet in de Belgische norm opgenomen is, het de verantwoordelijkheid is van de ingenieur om dit cement in de gepaste condities te gebruiken en dat ‘Le Purdociment’ niet was ingelicht van het feit dat dit beton onbeschermd ging gebruikt worden. Tijdens het betonneren werden door de aannemer kubussen met beton gevuld die getest werden op sterkte en die gaven zeer goede resultaten. Er werden echter nooit proeven uitgevoerd met betrekking tot een slijtage

belasting zoals in parking 58. B&P vermeldt ook nog dat de eerste tekenen van erosie reeds zijn vastgesteld in oktober 1956. De aannemer had hiervoor 'Le Purdociment' gecontacteerd, maar die hadden gereageerd dat dit fenomeen volkomen normaal was, en dat het hier om uitbloeiingen ging die slechts in een zeer oppervlakkige laag aanwezig waren. Door gebruik zouden die problemen verdwijnen en men zou in de onderliggende laag hard beton aantreffen. 3 jaar later blijkt deze erosie niet gestopt te zijn maar te zijn uitgebreid in de diepte en aan de oppervlakte.

Bij parking 58 was het schadekenmerk dus een oppervlakkige aantasting van het beton en het schademechanisme, erosie van de toplaag door slijtage. Taerwe en De Schutter (1987) geven 3 mogelijke oorzaken voor betonerosie:

1. Te zware splijtbelasting in relatie tot het ontwerp
2. Slechte hechting toplaag (verkeerde afwerking)
3. slechte na behandeling: De buitenschil van het beton is sterk poreus (dus zwak en permeabel)

Het is duidelijk dat in het geval van 'Parking 58' sprake is van slechte na behandeling (3)

4.8 Les ateliers DELLE in ukkel

Een ander bouwwerk dat werd teruggevonden, was ‘Les ateliers Delle’ in Ukkel (Figuur 14). Het was oorspronkelijk een fabriek, eigendom van het bedrijf Delle en werd in 1957 gebouwd. Het gebouw wordt regelmatig vermeld als voorbeeld van de industriële architectuur in de periode rond expo 58. Gedurende zijn geschiedenis hebben verschillende bedrijven zich gevestigd in het gebouw. Momenteel is Astrazeneca nv er gevestigd. Het gebouw is eigendom van Therabel pharma nv, het bedrijf, gelegen naast ‘Les ateliers Delle’. Therabel heeft het pand ook een tijdlang gebruikt voor eigen activiteiten. ‘Les ateliers Delle’ onderging, rond de millenniumwisseling een grondige renovatie. In de benedenverdieping, waar de technische ruimte zich bevindt, werden zichtbare betonstructuren teruggevonden die geschikt zijn voor monsternamen. De vloerplaat bestaat uit een ter plaatse gestort balkenrooster. Een bouwwijze die tegenwoordig niet meer toegepast wordt. Dit is dus zeker beton uit het oorspronkelijke gebouw, (voorafgaand aan de renovatiewerken) en de kans is dus groot dat dit Purdocement is.



Figuur 14: Les ateliers Delle in Ukkel

4.8.1 Waarneming

Het eerste bezoek aan ‘Les ateliers Delle’ vond plaats op 26 januari 2011. Er werd opgemerkt dat de balkenstructuur overal voorzien was van een coating. Het is niet duidelijk als de verflaag reeds werd aangebracht bij de bouw van het gebouw, of pas in een latere fase. Het beton blijkt op het eerste zicht nog in goede staat, behalve op één plaats waar het betonnen balkenrooster ernstig beschadigd is (Figuur 15). Er waren al verschillende kleine stukken beton, samen met de coating afgesprongen. De verantwoordelijke van het gebouw vertelde dat dit het gevolg zou zijn van de grote ingebouwde bloembakken die in de inkomhal op het bovenliggende verdiep staan. Deze bloembakken werden opgetrokken bij de renovatie van het gebouw, maar sloegen na een aantal jaar lek door de wortelgroei van de bamboes en bomen.



Figuur 15: Beschadiging aan de vloerplaat in de technische ruimte van ‘Les ateliers Delle’

Op het beton van de vloerplaat zijn roodbruine verkleuringen waarneembaar door het uitvloeien van roestproducten (Figuur 15). Op één bepaalde plaats was de wapening ook reeds zichtbaar omdat al het beton rond deze wapening was weggesprongen. De onderliggende wapening was duidelijk aangetast, en gecorrodeerd. Op sommige brokstukken was ook een witte afzetting waarneembaar. Begin februari 2011 werden de

beschadigde balken hersteld, en werden brokstukken uit de beschadigde zone meegenomen voor verder onderzoek in het labo (Figuur 16).



Figuur 16: Weggekapte beschadigde zone van de balk in het balkenrooster

4.8.2 Schademechanisme

Het is moeilijk om, louter uit visueel onderzoek te bepalen wat het schademechanisme is die aangetroffen werd in 'Les ateliers Delle'. Een bepaalde oorzaak kan verschillende schademechanismen tot gevolg hebben. Een op het beton inwerkend schademechanisme kan meestal visueel waargenomen worden of in ieder geval kan het gevolg van het schademechanisme, namelijk het schadekenmerk visueel worden waargenomen. Sommige schadekenmerken kunnen ook ontstaan door verschillende schademechanismen of door verschillende schademechanismen tegelijk. (Taerwe, De Schutter, 1987)

Een aantal brokstukken van de beschadigde zone werden in 'Laboratorium Magnel voor Betononderzoek' onderzocht (zie sectie 5). De brokstukken (die afkomstig waren van de buitenste 7 à 8 cm van de betonbalken) waren volledig gecarbonateerd. Op sommige brokstukken was een witte afzetting waarneembaar. Dit zijn mogelijk kalkuitbloeiingen.

Deze afzetting ontstaat doordat door watertransport over of door het beton vrije kalk wordt meegenomen die na verdamping van het water en reactie met CO_2 uit de lucht achterblijft op het betonoppervlak. Behalve kalkuitbloeiingen kan de witte afzetting ook ontstaan door de aanwezigheid van reactieproducten van chemische omzettingen, waarbij het beton wordt aangetast; de witte afzetting kan bij voorbeeld bestaan uit ettringiet (Taerwe, De Schutter, 1987).

De vastgestelde schade kan het gevolg zijn van meerdere schademechanismen. De verschillende mogelijke schademechanismen waarvan mogelijk sprake zou kunnen zijn, worden hier opgesomd.

Schade door wapeningscorrosie

1. Door carbonatatie geïnitieerde wapeningscorrosie

Dit mechanisme manifesteert zich door los- of afgedrukte betondekking waarachter zich roestende wapening bevindt. De afgedrukte betonschollen vertonen nog een goede samenhang. (Taerwe en De Schutter, 1987) Er werden carbonatatieproeven uitgevoerd op het beton in de beschadigde zone en de onbeschadigde zone. Het beton bleek volledig gecarbonateerd. Hieruit kan wel niet besloten worden dat de oorzaak van het probleem carbonatatie van het beton is. Deze carbonatatie kan ook zijn opgetreden, reeds nadat het beton beschadigd was en gescheurd. Op het betonoppervlak was een verflaag aanwezig. Deze vertraagt het carbonatatieproces, maar stopt het proces niet. In de beschadigde zones, waar de coating reeds is afgevallen, en waar scheuren in het beton verschijnen, kan uiteraard gemakkelijker carbonatatie optreden. Onderzoek op beton uit een niet-beschadigde zone van het balkenrooster kan aantonen waar het carbonatatiefront ligt in de andere delen van de constructie en zo uitsluitsel geven over de mogelijke schadeoorzaak. Het lekkende vocht heeft vooral invloed op de corrosie van het wapeningsstaal. Indien het carbonatatiefront tot voorbij de wapening reikt is de passiverende laag rond het wapeningsstaal verbroken en kan het staal onder invloed van het vocht gemakkelijk corroderen. Er werd ook vastgesteld dat de uiterste zijden van de betonbalken veel meer beschadigd waren dan de vloerplaat en de bovenste delen van de betonbalken (Figuur 13). Hier zijn verschillende redens voor. Doordat de balken aan 3 zijden kunnen worden ingedrongen, zal het carbonatatiefront veel verder liggen in de top van de balk dan in de vloerplaat. Het beton springt ook veel gemakkelijker af in hoeken, dan in een platte vlakken. Ook de verflaag kan mogelijk verhinderd hebben dat het water, dat onder invloed van de zwaartekracht door het beton sijpelde niet of moeilijk uit het beton kon lopen, waardoor aanvankelijk meer vocht aanwezig was in de onderste delen van de balken, en corrosie daar dus nog makkelijker optrad.

2. Door chloride geïnitieerde wapeningscorrosie

Het beginstadium is vaak te herkennen aan het plaatselijk uitvloeien van roestproducten, zonder dat daarbij het beton ernstig is beschadigd. In een verder stadium komt de betondekking los of wordt ze afgedrukt. Bij afgedrukte betondekking is heel duidelijk het uitvloeien van de roestproducten zichtbaar (Taerwe en De Schutter, 1987). Op de onderzijde van de vloerplaat worden inderdaad uitvloeiingen van roestproducten aangetroffen die zouden kunnen wijzen op chloride geïnitieerde wapeningscorrosie. De vraag is ook hoe het beton in contact zou kunnen komen met chloriden. Een mogelijke verklaring ligt in het feit dat het water dat werd afgevoerd, afkomstig was van de ingebouwde bloembakken op het bovenliggende verdiep. Verschillende types (kunst)meststoffen bevatten chloriden en het is dus mogelijk dat deze chloriden in het beton terecht zijn gekomen. Het feit dat het om een lek gaat, waardoor het water constant stroomt in een bepaalde richting en stoffen transporteert door het beton, heeft zeker een versterkend effect op de verspreiding van eventuele chloriden door het beton. In ieder geval kan gesteld worden dat het volledige schadeproces zeker niet enkel afkomstig kan zijn van chlorideindringing. Door de chloride-gehalten te bepalen van de brokstukken uit de beschadigde zone kan hierover uitsluitsel bekomen worden (zie sectie 5.5).

Uitloging van het beton

Uitloging van het beton verhoogt de porositeit. In extreme gevallen kan dit worden waargenomen als verstoffen of verpulveren van de cementhuid. Reikt de uitloging tot aan de wapening, dan kan daardoor de passiveringslaag rond het betonstaal worden aangetast, omdat het beton zijn alkaliteit verliest. Wapeningscorrosie kan dan het gevolg zijn. De aanwezigheid van kalkuitbloeiingen op bepaalde plaatsen kan een indicatie zijn voor het optreden van uitloging elders. (Taerwe en De Schutter, 1987) Er waren uitbloeiingen aanwezig op de breukvlakken van het aangetaste beton. Deze uitbloeiingen kunnen echter meerdere oorzaken hebben. Door het constant lekken van water door het beton kan het effect van uitloging zeker optreden. Het beton was aan de buitenzijde van de balken inderdaad wat verpulverd en veel poreuzer, maar de schade was veel uitgebreider, dan enkel schade door uitloging.

Sulfaataantasting

Sulfaten kunnen ook het beton beschadigen. Sulfaten dringen in het beton en zorgen voor expansieve sulfaatverbindingen, zoals gips en ettringiet. De druk ten gevolge van de expansie duwt ‘van binnenuit’ de cementsteen kapot. Er zijn microscheuren waarneembaar in de cementsteen en het beton verliest zijn samenhang. De cementsteen is wittig van kleur en is bros en zwak geworden. Er kunnen ook macroscheuren ontstaan, voornamelijk naast de grindkorrels. Vanuit de scheuren zijn vaak veel kalkafzettingen te zien. (Taerwe en De Schutter, 1987) Deze beschrijving komt ook in zekere mate overeen met de vaststellingen in het gebouw. De cementsteen was wittig van kleur, en bros en zwak geworden. Sulfaten kunnen aanwezig zijn in diverse meststoffen en kunnen dus ook aanwezig zijn in het gelekke water.

4.8.3 Besluit

Het is duidelijk dat door een expansieve reactie in het beton, de buitenste laag van het beton is afgesprongen. In een eerste fase manifesteert de beschadiging zich vooral ter hoogte van de verflaag. Deze gaat op verschillende plaatsen afschilferen of afbrokkelen, samen met een dun laagje poreus en verpulverd beton. Het feit dat het beton constant verzadigd was en er voortdurend transport van mogelijks, schadelijke stoffen plaatsvond, zorgde ervoor dat de coating werd beschadigd. In februari 2011, kort na het bezoek werd al het beschadigd beton in deze zone weggekapt en vervangen door een herstellingsmortel. Verder onderzoek op de verschillende brokstukken kan uitsluitsel geven over de oorzaak.

4.9 Besluit

Een aantal gebouwen van de lijst ‘La visite à madame Purdon’ werden teruggevonden. Bij deze bouwwerken bleek het telkens onmogelijk om met behulp van bouwgegevens uit de jaren '50 nog op te sporen waar het Purdocement aanwezig is in het gebouw. Zelfs bij gebouwen die eigendom zijn van de overheid bleken geen gegevens bijgehouden te zijn over de gebruikte betonsamenstelling, of waren die niet meer opspoorbaar. Enkel over ‘Parking 58’ werden gegevens teruggevonden in het archief van SOFINA, waardoor met redelijke zekerheid, de plaats van het Purdocement in het gebouw kon bepaald worden.

Uit het onderzoek bleek duidelijk dat ‘Parking 58’ en ‘Les ateliers Delle’ de interessantste locaties waren om verder te onderzoeken. In ‘Parking 58’ werd enkel toestemming gekregen tot het nemen van enkele stalen van het beton, waarop een chemische analyse kon worden uitgevoerd. In het gebouw van ‘Les ateliers Delle’ werd toestemming gegeven om 4 boorkernen te nemen in de onbeschadigde zone van het balkenrooster. Door de beperkte afmetingen tussen de balken (75 cm) moest een gespecialiseerde boorfirma met aangepast materiaal deze boring uitvoeren.

Hoofdstuk 5: Bepaling van de materiaalkarakteristieken van de betonsamples

5.1 Inleiding

Er werden verschillende monsters genomen van het beton in ‘Parking 58’ in Brussel en ‘Les ateliers Delle’ in Ukkel. Omdat bij beide gebouwen geen absolute zekerheid bestond over de exacte locatie van het Purdocement was het nodig om het beton te laten analyseren om bevestiging te krijgen dat het aangetroffen beton ook Purdocement bevatte. In parking 58 werd op verschillende verdiepingen en in verschillende structuren (vloerplaten, kolommen) betongruis verwijderd voor verdere chemische analyse. In ‘Les ateliers Delle’ werden brokstukken genomen uit de beschadigde zone van het balkenrooster. Deze brokstukken waren afkomstig uit de zone tussen het aangetaste wapeningsstaal en de buitenzijde van de balk. Er werden ook boorkernen genomen uit de onbeschadigde zones. Op de kernen en brokstukken van ‘Les ateliers Delle’ werden diverse proeven uitgevoerd om de duurzaamheidskarakteristieken van het beton te bepalen.

5.2 Chemische analyse van het aangetroffen beton

Het aangetroffen beton werd opgestuurd naar ASCEM voor elementenanalyse. Via verschillende technieken kon bepaald worden als het aangetroffen beton effectief Purdocement bevatte. Het is vaak moeilijk om uit analyses met 100% zekerheid te stellen dat het aangetroffen type cement ook Purdocement is, omdat de chemische samenstellingen van sommige andere slakkencementen uit die tijd zeer nauw aanleunen bij de samenstelling van Purdocement (Tabel 2) (zie sectie 2.5) en er geen absolute zekerheid is over de exacte samenstelling van het Purdocement.

In het geval van ‘Les ateliers Delle’ werden eerst chemische analyses uitgevoerd op de brokstukken uit de beschadigde zone, alvorens over te gaan tot het boren van kernen. Beschadiging of externe stoffen kunnen de chemische samenstelling van de monsters dus gedeeltelijk gewijzigd hebben.

Op de brokstukken uit ‘Les ateliers Delle’ werd een chemische analyse, XRD analyse, NMR analyse en een SEM(EDS) analyse uitgevoerd. Op de proefstukken uit ‘Parking 58’ werd enkel een SEM(EDS) analyse uitgevoerd. Hierna worden de belangrijkste conclusies van deze onderzoeken gegeven.

XRD

Röntgen diffractie is een techniek waarmee kristallijne materialen kunnen bestudeerd worden. Als een X-straal een kristal raakt, diffracteert deze. Uit de resulterende hoeken en intensiteit van deze gediffracteerde stralen kan de atoomstructuur bepaald worden van het kristallijne materiaal. De resultaten worden weergegeven in Tabel 8. De aanwezigheid van Calciet (CaCO_3) is typisch voor gecarbonateerd beton. Veldspaat is een mineraal dat aluminiumsilicaten bevat. Typisch voor slakkencement, in vergelijking met gewoon Portland cement is de verhoogde concentratie aluminium in slakkencement. XRD analyse toont aan dat het gebruikte cement in het beton mogelijk Purdocement is. Verdere analyse is wel nodig om met zekerheid te kunnen stellen dat het gebruikte cement Purdocement is.

Tabel 8: Resultaten XRD diffractie monster uit de beschadigde zone van ‘Les ateliers Delle’

Mineraal	M. - [%]
Amorf	46,43
Calciet	8,95
Monocarbonaat	0,74
Glimmer	0,7
Veldspaat	6,71
Kwarts	36,48

ICP-OES CHEMISCHE ANALYSE

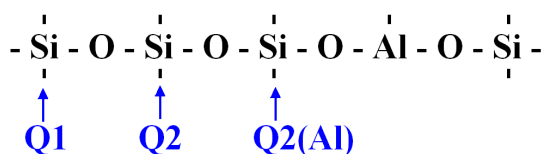
De chemische analyse van de betonproefstukken wordt weergegeven in Tabel 9. De analyse gebeurde met ICP-OES, een atoom-spectrometrische analysetechniek. Uit de resultaten van de chemische analyse werd de mogelijke samenstelling van het bindmiddel berekend. De aanwezigheid van MgO en het hoge percentage Al_2O_3 wijst erop dat het gebruikte cement waarschijnlijk slakken bevat. Het is mogelijk om de bekomen samenstelling te vergelijken met de samenstelling van het Purdocement uit Tabel 2 (zie sectie 2.5). Het enige opmerkelijke verschil tussen de gevonden samenstelling en deze uit het archief van CBR is het lage percentage CaO en het zeer hoge percentage SiO_2 . Deze ongewone waarden kunnen ook niet gelinkt worden aan een ander type cement.

Tabel 9: Chemische analyse monster uit de beschadigde zone van 'Les ateliers Delle'

	Massa%	Berekende samenstelling bindmiddel [%]
Gloeiverlies	7,76	
Na ₂ O	0,96	2,1
K ₂ O	0,89	0,6
Na ₂ O - Ä	1,55	
CaO	15,88	24,8
MgO	1,50	3,4
Fe ₂ O ₃	1,12	2,5
Al ₂ O ₃	6,82	12,7
SiO ₂	62,31	49,1
TiO ₂	0,54	
MnO	0,26	
P ₂ O ₅	0,11	
SO ₃	2,13	4,8
BaO	0,03	
SrO	0,03	
Cr ₂ O ₃	0,02	
V ₂ O ₅	0,02	
ZnO	0,00	

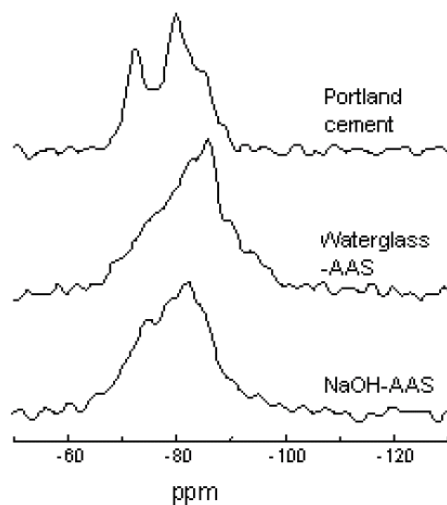
NMR

Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) kan gedetailleerde informatie geven over materialen die atomen bevatten die een magnetisch moment bezitten zoals silicium en aluminium. ²⁹Si NMR waarbij gebruik gemaakt wordt van 'magic-angle spinning' (MAS) kan gebruikt worden om de structuur van de silicaatverbindingen te analyseren (Wang, 2003). De verschillende chemische vormen van het silicium-atoom in het spectrum worden als Q_n genoteerd (Figuur 17), waarbij n staat voor het aantal verbonden zuurstofatomen die een brug vormen naar andere Si-atomen. Q₀ zijn Si-atomen die niet verbonden zijn met andere silicium atomen en de tetraëder SiO₄ vormen. Q₁ zijn eindgroepen en zijn verbonden met 1 ander Si-atoom. Q₂ is verbonden met 2 andere Si-atomen. Indien veel aluminium aanwezig is in het beton, kan dit ook in de kristalstructuur voorkomen. Si-atomen, verbonden met aluminium worden genoteerd als Q₂(1Al). Hoogovenslak bevat veel aluminium, waardoor bij slakkencementen Q₂(1Al) veelvuldig voorkomt, in tegenstelling tot gewoon Portland cement.

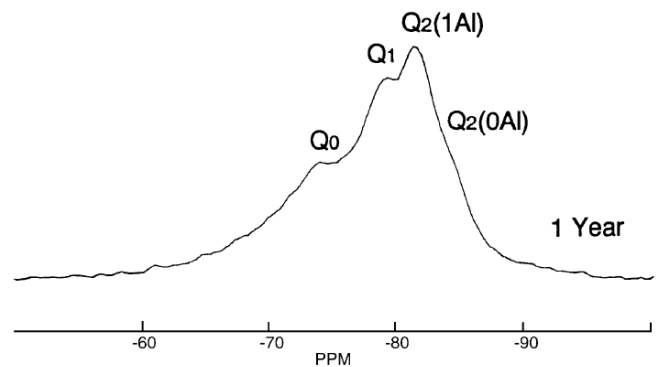


Figuur 17: Q_n fases in NMR spectrum

In de literatuur werd reeds veelvuldig onderzoek gedaan met ^{29}Si MAS-NMR naar de spectra van cementpasta's of mortels met verschillende types cement. Er zijn duidelijke verschillen tussen Portland cement en alkali-geactiveerd slakkencement waarneembaar. Het belangrijkste verschil is de afwezigheid van $\text{Q}_2(1\text{Al})$ ($\sim -82 \pm 4$ ppm) (Figuur 18) in de spectra van Portland cement (Puertas et al, 2007). Het gebruik van verschillende activatoren kan ook leiden tot uiteenlopende vormen van de NMR spectra van alkali-geactiveerde slakkencementpasta's. Figuur 19 toont een spectrum van een NaOH-geactiveerde slakkencementpasta na 1 jaar (Wang et al, 2003).



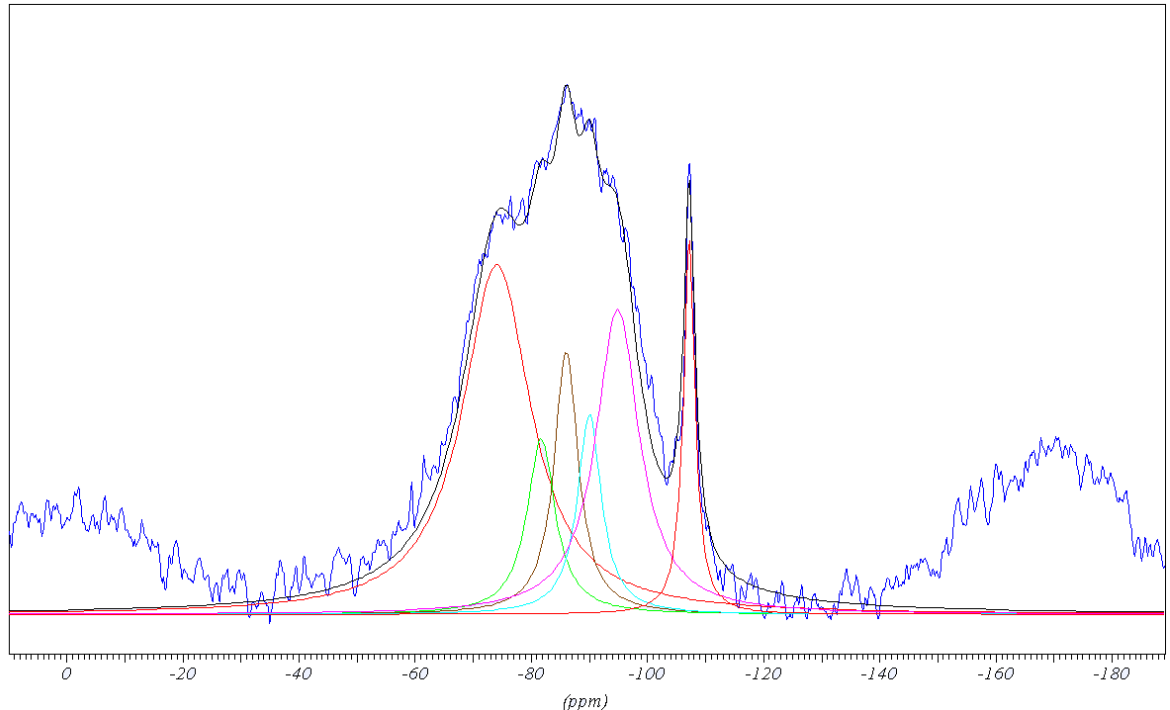
Figuur 18: Si MAS-NMR spectra van Portland en alkali geactiveerde cementpasta's, na 28 dagen (Puertas et al, 2007)



Figuur 19: Si MAS-NMR spectra van NaOH geactiveerde cementpasta, na 1 jaar. (Wang et al, 2003)

Figuur 20 toont het NMR-spectrum van het beton uit de beschadigde zone van 'Les ateliers Delle'. Er is een $\text{Q}_2(1\text{Al})$ piek wat er op wijst dat het beton met slakken gemaakt is en dus mogelijk uit Purdocement bestaat. De vorm van het spectrum toont ook veel gelijkenissen met het spectrum van de NaOH-geactiveerde slak uit Figuur 18 en 19. Er dient wel opgemerkt dat de onderzochte monsters uit de gecarbonateerde zone van het beton komen. De brede piek bij -74 ppm bestaat waarschijnlijk uit Q_0 fasen. De 3 centrale pieken rond -85 ppm zijn typisch voor slakkencement en zijn afkomstig van de Q_1 , $\text{Q}_2(1\text{Al})$ en Q_2 fasen. De piek bij -94 ppm ligt in het gebied van de Q_3 , $\text{Q}_3(1\text{Al})$ en Q_2 fasen. De aanwezigheid van deze hoge Q_n fasen is waarschijnlijk toe te schrijven aan carbonatatie van het beton. Puertas et al (2007) vond dat na (versnelde) carbonatatie, de structuur van de silica ketens wijzigt. Verschillende silica ketens kunnen zich verbinden, waardoor nieuwe hogere fasen kunnen ontstaan. Door carbonatatie vermindert de hoeveelheid aluminium in de silica

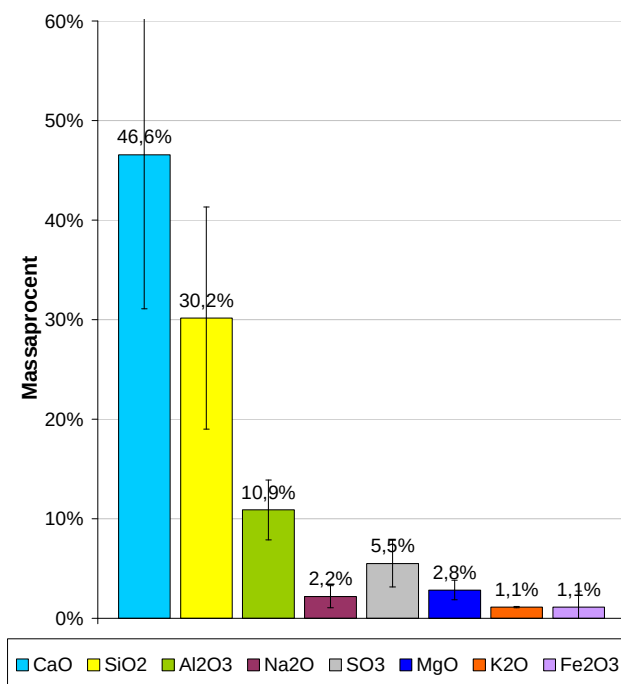
ketens waardoor de fases $Q_2(1Al)$ en $Q_3(1Al)$ zelfs kunnen verdwijnen (Puertas et al, 2007). Het dient vermeld dat bij beton van hoge leeftijd meestal meer hoge fasen worden vastgesteld dan bij jong beton. (Xu et al, 2008). De scherpe piek, aanwezig bij -107 ppm is afkomstig van kwarts, aanwezig in de toeslagstoffen.



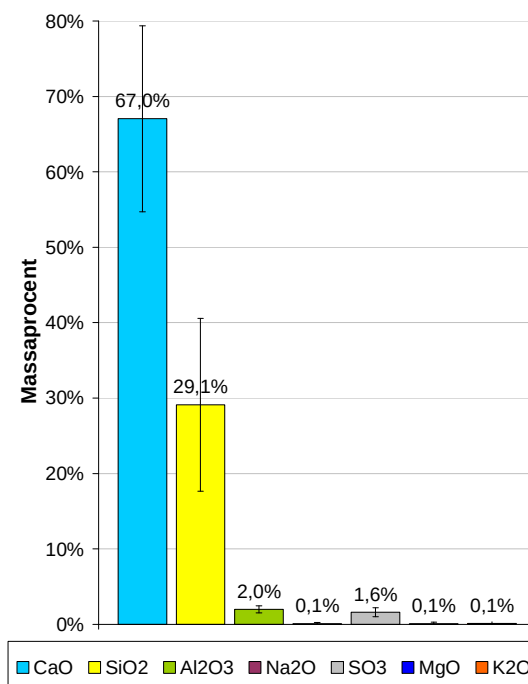
Figuur 20: NMR – spectrum van monster uit de beschadigde zone van ‘Les ateliers Delle’

SEM (EDS)

Scanning electron microscopy (SEM) met energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS of EDX) werd gebruikt voor chemische karakterisatie van betonmonsters uit zowel de beschadigde zone van ‘Les ateliers Delle’ als betonmonsters uit ‘Parking 58’. Er werden 2 betonmonsters van ‘Parking 58’ geanalyseerd. Monster 1 is afkomstig van een kolom op verdieping 4 en monster 2 is afkomstig van de vloerplaat aan de rand van de toegangshelling op verdieping 6. De locatie van monsternamen is weergegeven in bijlage C. Door de opmerkingen in het archief van SOFINA is geweten dat in parking 58 slechts 2 soorten cement gebruikt zijn in het beton, namelijk Purdocement en Portland cement. De laagste 4/5 verdiepen zouden hoofdzakelijk met Purdocement vervaardigd zijn. In het beton van de hogere verdiepen is zeker Portland cement gebruikt. Beide monsters zouden dus een verschillende samenstelling moeten hebben. Figuur 21 en 22 tonen de teruggevonden gemiddelden van de samenstelling van de monsters op verdieping 4 en 6. Er werden respectievelijk 2 en 4 samenstellingen bepaald van de monsters op verdieping 4 en 6.



Figuur 21: Samenstelling van het bindmiddel van het beton van een kolom op verdiep 4 'Parking 58'



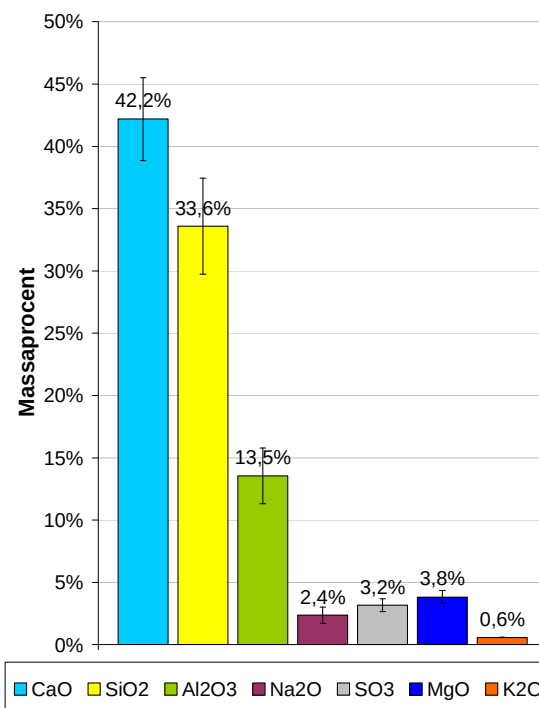
Figuur 22: Samenstelling van het bindmiddel van het beton van de vloerplaat op verdiep 6 in 'Parking 58'

Als de waarden uit Figuur 21 en 22 worden vergeleken met de waarden in Tabel 2 (zie sectie 2.5) kan met zekerheid gesteld worden dat het beton in de kolom op verdiep 4 met Purdocement gemaakt is en het beton in het monster van verdiep 6 met Portland cement. Er dient wel vermeld dat er grote afwijkingen op de verschillende teruggevonden samenstellingen zitten. In het Portland cementbeton is bijna geen MgO aanwezig en is het Al₂O₃ gehalte zeer laag. Het CaO gehalte is daarentegen zeer hoog. Het laag Na₂O gehalte in Portlandcement beton komt overeen met de waarden uit Tabel 2. Het gehalte aan MgO is wel iets lager dan de waarde in Tabel 2. Uit Tabel 6 (zie sectie 3.3) blijkt dat de gehalten aan magnesium in hoogovenslak uit de jaren '50 sterk kunnen variëren. In de samenstelling van sommige monsters van de vloerplaat van verdiep 6 werden ook chloriden aangetroffen. Dit is logisch aangezien het monster afkomstig is van de vloerplaat. Het gaat wellicht om dooizouten, verspreid door het rondrijdend verkeer in de parking. Deze chloriden werden niet meegerekend in de samenstelling van het bindmiddel in Figuur 22.

In het monster op verdiep 4 werden, afgaande op de teruggevonden samenstelling, 2 niet gehydrateerde slakkorrels aangetroffen (Figuur 23). De teruggevonden samenstelling (Figuur 24) van de slakkorrel ligt dicht in de buurt van de teruggevonden samenstellingen van hoogovenslakken uit de jaren 40 (Tabel 6) (zie sectie 3.3).

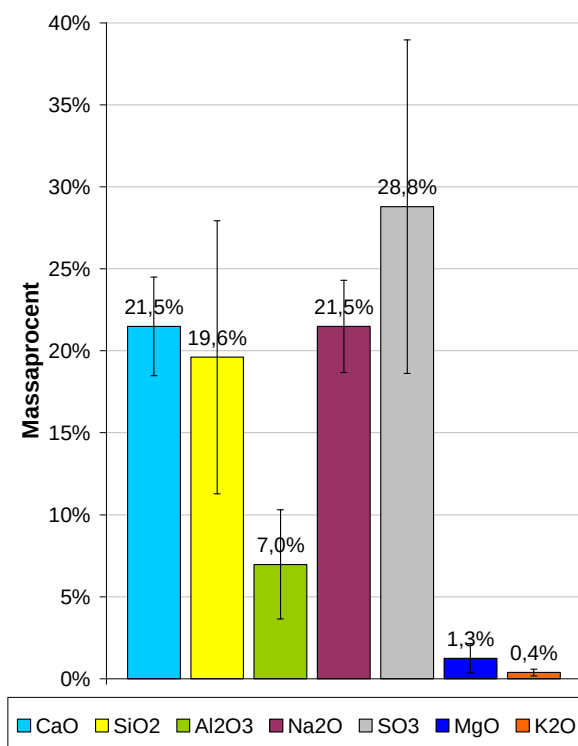


Figuur 23: Beeld SEM: slakkorrel in beton van kolom op verdiep 4 van ‘Parking 58’

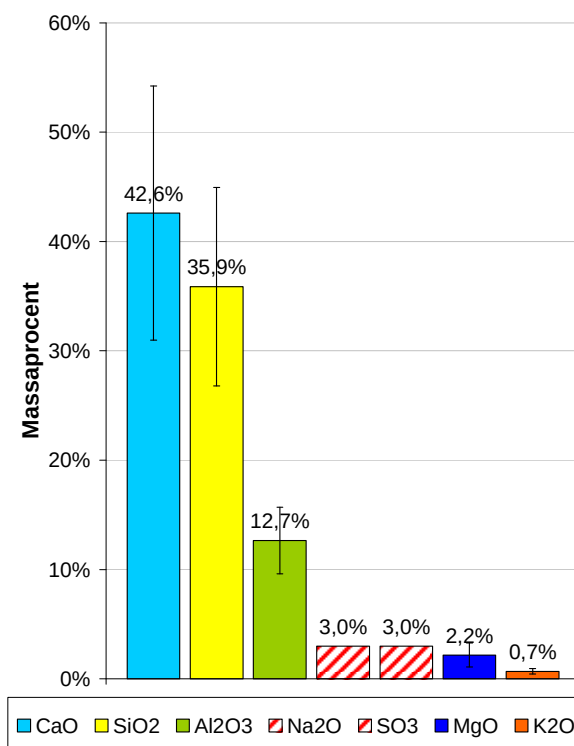


Figuur 24: Samenstelling slakkorrel beton van kolom op verdiep 4 van ‘Parking 58’

Uit de via EDS bekomen samenstelling van de monsters uit ‘Les ateliers Delle’ blijkt dat er zeer hoge SO_3 en Na_2O concentraties aanwezig zijn (Figuur 25). Waarschijnlijk zijn deze producten uit het beton gevloeid en hebben zij zich opgeconcentreerd of afgezet in de beschadigde zones. Het zou bijvoorbeeld om afzetting van ettringiet of zouten zoals Na_2SO_4 kunnen gaan. Op de brokstukken van de beschadigde zone werden namelijk witte afzettingen waargenomen. Er kan niet met volledige zekerheid gesteld worden dat deze producten enkel van het beton afkomstig zijn, maar het is onrealistisch om deze zeer hoge concentraties aan natrium en zwavel enkel toe te schrijven aan het gebruik van bijvoorbeeld meststoffen. Dit zou namelijk enkel tot licht verhoogde concentraties kunnen leiden. Omdat door de hoge concentraties aan natrium en sulfaat, het moeilijk is om de samenstelling van het bindmiddel te beoordelen en de samenstelling te vergelijken met eerder gevonden samenstellingen werd de samenstelling herrekend met een aangepast gehalte SO_3 en Na_2O . Het totaal gehalte SO_3 en Na_2O werd op 6% geschat (Figuur 26). Dit is een realistische aanname, afgaande op de resultaten van chemische analyses op dezelfde monsters (Tabel 9), de analyses van het Purdocement in ‘Parking 58’ (Figuur 21) en de waarden uit Tabel 2 (zie sectie 2.4, p12). De bekomen samenstelling is louter indicatief en heeft zelf geen enkele waarde.



Figuur 25: Samenstelling van het bindmiddel in het beton van 'Les ateliers Delle' in Ukkel



Figuur 26: Samenstelling van het bindmiddel in het beton van 'Les ateliers Delle' in Ukkel met aangepast Na₂O en SO₃ gehalte

Na het aanpassen van de gehalten SO₃ en Na₂O naar realistischere waarden, blijkt de samenstelling van het bindmiddel zeer goed overeen te komen met de samenstelling die werd teruggevonden voor het Purdocement in 'Parking 58' (Figuur 22). Aangezien Purdocement geactiveerd is met natriumsulfaat, is het mogelijk dat de hoge concentraties SO₃ en Na₂O afkomstig zijn van de activator die werd toegevoegd aan het Purdocement. Er werden op de gemaakte SEM beelden wel geen ongehydrateerde slakken aangetroffen. Toch bestaat er geen twijfel over het feit dat het aangetroffen beton een slakkenbeton is. Net als bij de NMR-analyse en de ICP-OES chemische analyse werden ook in deze samenstellingen verhoogde aluminium gehalten waargenomen. De gehalten aan andere stoffen zijn ook typisch voor een slakkenbeton. Rekening houdend met al deze factoren, kan er met redelijke zekerheid besloten worden dat het beton in 'Les ateliers Delle' Purdocement is.

5.3 Reststerkte van de betonkernen uit ‘Les ateliers Delle’

Op 16 juni 2011 werden 4 kernen geboord uit 2 verschillende balken van het balkenrooster in de niet beschadigde zone van de technische ruimte in ‘Les ateliers Delle’ (Figuur 27). Twee van deze boorkernen werden gebruikt voor drukproeven uit te voeren en de druksterkte te bepalen van het aangetroffen beton. De kernen kwamen uit verschillende balken.



Figuur 27: Het halen van kernen uit het balkenrooster van ‘Les ateliers Delle’ in Ukkel

Na de boring werden de boormonsters droog en bij een constante temperatuur van 20 graden bewaard. De kernen waren mooi rond, en vertoonden geen abnormaliteiten. Er was geen wapeningsstaal aanwezig in de boorkernen. De boorkernen hadden een diameter van ongeveer 10 cm en een lengte van 12 cm. De verhouding diameter/ lengte werd voor de drukproef gelijk genomen aan één. De kopvlakken van de 2 kernen werden geëffend en de kern werd op maat gezaagd. De diameter en de hoogte werden bepaald door respectievelijk 6 en 3 verschillende metingen. In Tabel 10 wordt een overzicht gegeven van de eigenschappen van de 2 kernen.

Tabel 10: Gegevens van de beproefde cilinders

Kern	Hoogte [mm]	stdev_{hoogte} [mm]	Diameter [mm]	stdev_{diameter} [mm]	Opp [mm²]	Massa [kg]
1B	97,09	0,14	95,18	0,07	7115	1,604
2A	97,56	0,26	95,22	0,22	7121	1,625

Daar de betonkern niet de afmeting heeft van de standaardproefstukken, moet een omzettingsfactor in rekening gebracht worden. Dit gebeurt volgens de Belgische norm NBN B15-220:

$$\frac{f_{cx}}{f_{ccub200}} = 0,65 + \frac{0,7}{\left(1 + \frac{\sqrt{A}}{200}\right) \cdot \left(\frac{h}{\sqrt{A}}\right)^{1,05}} \quad (4)$$

Met

f_{cx} : sterkte van het proefstuk

$f_{ccub200}$: kubische druksterkte van een kubus met zijde 200mm

A : doorsnede

h : hoogte

De drukproef werd uitgevoerd volgens de Europese Norm NBN EN 12390-1. De resultaten worden weergegeven in Tabel 11. Het is onmogelijk om een uitspraak te doen over de evolutie van de druksterkte in de tijd, aangezien noch gegevens gekend zijn over de oorspronkelijke betonsamenstelling, noch over de oorspronkelijke druksterkte. Purdon (1956) deed onderzoek naar de druksterkte van beton. Hij bekwam voor beton van het type ‘hoge weerstand’ met Purdocement formule C na 28 dagen, een druksterkte $f_{ccub200}$ gelijk aan 39,6(±3,8) N/mm². Hoewel deze waarde niet kan vergeleken worden met de bekomen resultaten (omdat de betonsamenstelling verschillend is), geeft dit toch wel een indicatie dat het Purdocement zeker niet afgenomen is in sterkte.

Tabel 11: Resultaten van de beproefde cilinders uit ‘Les ateliers Delle’

Kern	F [kN]	f_{cx} [N/mm²]	omzettingsfactor	$f_{ccub200}$ [N/mm²]
1B	390	54,81	1,07	51,22
2A	372	52,23	1,07	48,81

5.4 Carbonatatiediepte

Op de geboorde kernen uit ‘Les ateliers Delle’ werd de carbonatatiediepte bepaald. Dit gebeurde door fenolftaleïne te spuiten op het oppervlak van de kern, onmiddellijk nadat een kern werd geboord. Fenolftaleïne is een zuur-base indicator. In een zure omgeving met lage pH ($< 8,2$) blijft fenolftaleïne kleurloos. Bij hoge pH krijgt deze stof een paarse kleur. Zo kan het carbonatatiefront bepaald worden. Om de centimeter werd de diepte van het carbonatatiefront opgemeten. Aangezien de balk vanaf beide zijden is gecarbonateerd, werd vanaf beide uiteinden van de kern, de carbonatatiediepte opgemeten. De kernen zijn op verschillende plaatsen volledig doorgecarbonateerd, waardoor het niet mogelijk is om een gemiddelde carbonatatiediepte te bepalen. Alle opgemeten waarden worden weergegeven in Tabel 12. Sommige kernen werden niet over hun volledig oppervlak bespoten, om latere proeven op bepaalde delen van de kern niet te beïnvloeden.

Tabel 12: Carbonatatiedieptes per kern

x [cm]	kern 1A [cm]	kern 1B [cm]	kern 2A [cm]	kern 2B [cm]
1	5,1	5,8	5,2	door
2	4,9	door	door	door
3	4,75	6,3	door	door
4	4,8	6	5,7	door
5	4,9	door	door	door
6	4,6	5,5	6	door
7	4,6	door	door	door
8	5	5,8	5,4	door
9	4,6	5,8	5,3	door
10	5,5	5,7	5,1	door
11	5,2	5,4	4,7	door
12	4,7	5,2	4,6	door
13	5,3	5,1	4,7	door
14	5,1	5,1	5	door
15	5	5,8	door	door
16	5,5	5,6	door	door
17	5,8	5,6	5	door
18	5,1	door	door	door
19		5,2	5,1	door
20		5,4	door	door
21		door	5,2	door
22		5,3	5	door
23		5,4	5,1	door
24		5,4	5,1	door
25		5,3	5,5	door
26		5,3	5,5	door
27		5		door
28		5,1		door
29		5,1		door
30		4,6		door

De hoogten van de verschillende kernen worden weergegeven in Tabel 13.

Tabel 13: Hoogte geboorde kernen uit ‘Les ateliers Delle’

Kern	H_{kern} [mm]
1A	114
1B	115
2A	122
2B	121

Figuur 28, 29 en 30 tonen de gecarbonateerde zones in respectievelijk kern 1A, 1B en 2A.

Enkel kern 1A is nergens doorgecarbonateerd, en heeft een gemiddelde carbonatatiediepte, gelijk aan 5,0 cm. Kern 2B is daarentegen volledig doorgecarbonateerd. De carbonatatiediepte is bij iedere kern minstens gelijk aan 4,6 cm. Het blijkt ook dat de kernen uit balk 2 een grotere carbonatatiediepte hebben dan de kernen uit balk 1. Een verklaring kan hiervoor niet gegeven worden. Beide balken bevinden zich op 75 cm afstand van mekaar en zijn blootgesteld aan hetzelfde droge binnenklimaat. Beide balken waren volledig gecoat.

De resultaten bevestigen wat in de literatuur werd vermeld; namelijk dat alkali-geactiveerd cement niet goed bestand is tegen carbonatatie. In verband met de schade, vastgesteld in ‘Les ateliers Delle’, wordt bevestigd dat het hier om ‘door carbonatatie geïniteerde wapeningscorrosie’ gaat. Het carbonatatiefront reikt tot voorbij de wapening, waardoor de passiveringslaag rond het wapeningsstaal doorbroken is en het wapeningsstaal onder invloed van het vocht is gecorrodeerd.

De verflaag, aanwezig op de balken zou een remmend effect moeten hebben op de carbonatatiediepte. Er is wel niet geweten als deze coating reeds in de beginjaren van de constructie aanwezig was.

Purdocement heeft dus, zoals verwacht een **slechte weerstand** tegen carbonatatie.



Figuur 28: Carbonatatiediepte kern 1A



Figuur 29 Carbonatatiediepte kern 1B



Figuur 30: Carbonatatiediepte kern 2A

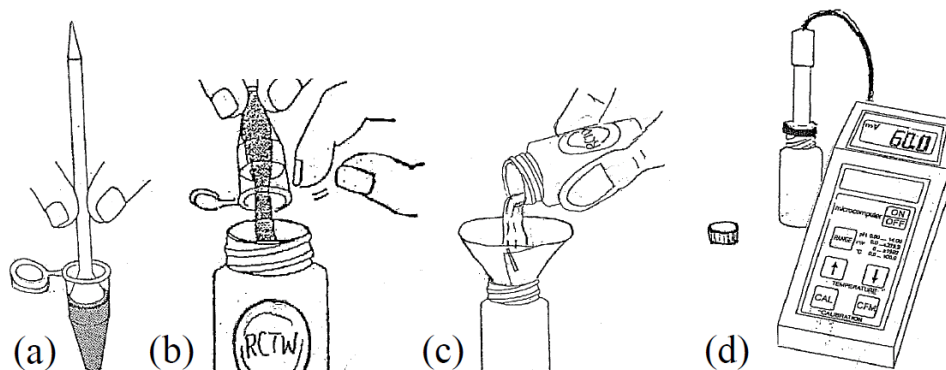
5.5 Chloridgehalten

5.5.1 Methode

Omdat de mogelijkheid bestaat dat de beschadiging van het balkenrooster in 'Les ateliers Delle' gedeeltelijk afkomstig is van chloriden, aanwezig in de bloembakken, werden chloridgehaltes bepaald van proefstukken uit de beschadigde en onbeschadigde zone van het balkenrooster in 'Les ateliers Delle'. De 2 overgebleven kernen werden verticaal doorgezaagd. Eén van de helften werd telkens in schijfjes gezaagd met elk een dikte van ongeveer 10 mm.

Per schijfje wordt door middel van de RCT (Rapid Chloride Test) proefmethode, het chloridgehalte bepaald. Met de RCT test kan het gehalte aan zuuroplosbare (vrije en gebonden) chloriden in het verharde beton bepaald worden. Op de brokstukken uit de beschadigde zone worden zowel RCT als RCTW (Rapid water soluble chloride test) metingen uitgevoerd, om ook het gehalte aan wateroplosbare (vrije) chloriden te kunnen bepalen. De nauwkeurigheid van de RCT(W) bepaling is $\pm 5\%$.

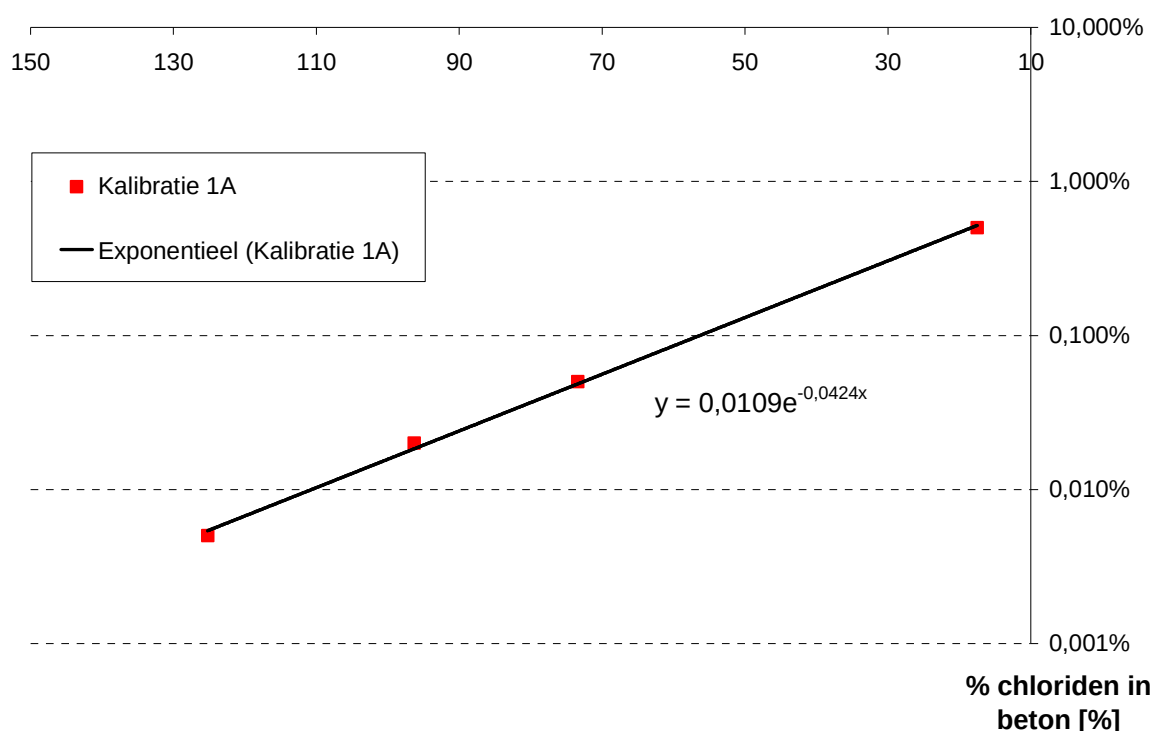
Om deze testen uit te kunnen voeren worden de schijfjes en brokstukken eerst tot poeder vernalen. Figuur 31 toont het verloop van een RCTW test. Bij de RCT test wordt stap c overgeslaan en wordt een andere extractievloeistof gebruikt. Eerst wordt 1,5g poeder afgemeten ((a) in Figuur 31) en opgelost in een extractievloeistof (9ml) ((b) in Figuur 31). Deze wordt voor 5 minuten geschud. Daarna wordt de elektrode in de mengeling gebracht en wordt het voltage opgemeten ((d) in Figuur 31). Bij de RCTW test wordt de oplossing nog extra in een bufferoplossing (1ml) gefilterd. De RCT meting werd twee maal uitgevoerd: onmiddellijk na het mengen en 24h na het mengen. De RCTW test werd slechts éénmaal (na het mengen) uitgevoerd.



Figuur 31: RCTW meting (Germann-Instruments, 2006)

Om een verband te leggen tussen de opgemeten spanning en het chloride gehalte van het beton moet de elektrode voor en na de meting gekalibreerd worden. De elektrode wordt achtereenvolgens in 4 kalibratie vloeistoffen met een gekend chloridengehalte gebracht . Er bestaat een exponentieel verband tussen het chloridengehalte en de opgemeten spanning. Door het bepalen van dit verband kan voor iedere opgemeten spanning, het bijhorende chloridengehalte bepaald worden. Figuur 32 geeft de kalibratiecurve voor de opmeting van reeks 1A. Meestal worden de opgemeten chloridengehaltes uitgedrukt in % ten opzichte van het cementgehalte in het beton. Daarvoor dienen de experimentele resultaten omgerekend te worden. Aangezien de samenstelling van het gebruikte beton niet gekend is, dient de gebruikte hoeveelheid cement in het beton geschat te worden. Er wordt een hoeveelheid cement verondersteld van 350 kg/m³. Dit is een vaak gebruikte hoeveelheid die ook door Purdon (1956) werd gebruikt bij het vervaardigen van beton. De gevonden volumieke massa van het beton in les ateliers Delle is 2330 ± 13 kg/m³. Het bepalen van het chloridengehalte in procent t.o.v. het cementgehalte in het beton gebeurt door het vermenigvuldigen van de chloridengehaltes t.o.v het beton met een factor 6,66.

Spanning [mV]



Figuur 32: Kalibratie reeks 1A (RCT –test)

5.5.2 Resultaten en discussie

De chloridgehaltes van de boorkernen (Tabel 14 en 15) zijn zeer laag. Dit is ook logisch aangezien deze betonbalken in een binnenklimaat liggen waar weinig chloriden aanwezig zijn. Bij de kernen is er een dalend chloridgehalte in functie van de diepte. Aan het betonoppervlak is het chloridgehalte wel nog altijd zeer laag.

Tabel 14: RCT – boorkern 1A

D [mm]	Chloridgehalte % t.o.v. beton	Chloridgehalte % t.o.v. cement	Locatie
11,4	0,029	0,19	buitenzijde
22,8	0,012	0,08	
34,2	0,007	0,05	
45,6	0,008	0,05	
57	0,011	0,07	midden
68,4	0,007	0,05	
79,8	0,004	0,03	
91,2	0,004	0,03	
102,6	0,016	0,11	buitenzijde

Tabel 15: RCT – boorkern 2B

D [mm]	Chloridgehalte % t.o.v. beton	Chloridgehalte % t.o.v. cement	Locatie
1,21	0,039	0,26	buitenzijde
2,42	0,017	0,11	
3,63	0,010	0,07	
4,84	0,008	0,05	
6,05	0,012	0,08	midden
7,26	0,009	0,06	
8,47	0,010	0,07	
9,68	0,012	0,08	
10,89	0,016	0,11	buitenzijde

Het gemiddelde chloridgehalte van de 5 geteste, aangetaste brokstukken ligt een stuk hoger als in de onbeschadigde zone (3 à 5 maal zo hoog) (Tabel 16). Boven de onbeschadigde kernen waren geen bovenliggende bloembakken aanwezig.

Aangezien de 5 onderzochte brokstukken afkomstig zijn van de buitenste schil van de beschadigde zone, moet het bekomen chloridgehalte (Tabel 16) vergeleken worden met de waarden op de overeenkomstige dieptes in Tabel 14 en 15. Hieruit blijkt dat het chloridgehalte in de brokstukken een stuk toegenomen is (2 à 5 maal hoger). Dit verhoogd chloridgehalte kan, zoals eerder vermeld afkomstig zijn van het lekkende water uit de bloembakken op het bovenliggende verdiep.

Tabel 16: Chloridgehalte in de beschadigde zone

Gemiddeld chloridgehalte % t.o.v. cement	0,49
Standaarddeviatie	0,09
Gemiddelde gehalte aan wateroplosbare chloriden % t.o.v cement	0,17
Standaarddeviatie	0,06

Aangaande chloride-geïnitieerde wapeningscorrosie worden in de verschillende normen volgende criteria vermeld:

EN 206-1 & NBN B15-001:

Het maximaal toelaatbare gehalte aan chloriden in beton met wapening of ingesloten metalen (excl. voorspanwapening) is 0,40% t.o.v. de cementmassa in de Belgische context.

ENV 1504 – 9:

De minimale concentratie aan chloriden die corrosie veroorzaakt kan variëren van 0,2 tot 0,5 % t.o.v. de cementmassa, maar hangt af van het type cement, de bron van de chloriden, de omgeving en de alkaliniteit van het beton

Het chloridgehalte in de brokstukken ligt net boven het toelaatbare gehalte, waardoor geringe chloride geïnitieerde wapeningscorrosie mogelijk is. Als de wapening echter in een gecarbonateerde zone ligt, waar vochtgehaltewisselingen, plaatsvinden (zoals in het aangetaste beton van het balkenrooster van ‘Les ateliers Delle’), is het chloridgehalte niet meer maatgevend en gaat de wapening roesten ten gevolge van carbonatatie. (CUR 172)

5.6 Vacuüm waterabsorptie

5.6.1 Methode

De 2 overgebleven helften van de kernen werden in het midden doorgezaagd. Drie van deze stukken werden gebruikt om vacuüm verzadigingstesten op uit te voeren om zo de open porositeit te bepalen. Ook 12 brokstukken uit de beschadigde zone werden getest. Resultaten van deze testen kunnen iets zeggen over de invloed van de aantasting op de porositeit van het Purdocementbeton. De brokstukken werden eerst vacuüm verzadigd voor 2,5h. Daarna werd water toegevoegd aan de vacuümtank zodat het waterniveau in de tank stijgt met een constante snelheid van 5cm/h. Als de brokstukken volledig onder water lagen, kon de druk in de tank hersteld worden. Nadat de betonmonsters 24h onder water werden bewaard, werd de onder water massa ($m_{l,40^{\circ}\text{C}}$) en de verzadigde massa ($m_{s,40^{\circ}\text{C}}$) van de proefstukken bepaald. Vervolgens werden de proefstukken in een oven op $(40 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ gedroogd, totdat constante massa ($m_{d,40^{\circ}\text{C}}$) was bereikt. Daarna werden de proefstukken opnieuw vacuüm verzadigd, gewogen ($m_{l,105^{\circ}\text{C}}$ en $m_{s,105^{\circ}\text{C}}$) en gedroogd op $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ tot constante massa ($m_{d,105^{\circ}\text{C}}$) werd bereikt. De open porositeit ($\phi_{40^{\circ}\text{C}}$ en $\phi_{105^{\circ}\text{C}}$) wordt bepaald met formules (2) en (3).

$$\phi_{40^{\circ}\text{C}} = \frac{m_{s,40^{\circ}\text{C}} - m_{d,40^{\circ}\text{C}}}{m_{s,40^{\circ}\text{C}} - m_{l,40^{\circ}\text{C}}} \quad (5)$$

$$\phi_{105^{\circ}\text{C}} = \frac{m_{s,105^{\circ}\text{C}} - m_{d,105^{\circ}\text{C}}}{m_{s,105^{\circ}\text{C}} - m_{l,105^{\circ}\text{C}}} \quad (6)$$

5.6.2 Resultaten en discussie

Over het algemeen wordt $\phi_{105^{\circ}\text{C}}$ gezien als de totale open porositeit (capillaire en gel porositeit) (Gruyaert, 2011) De bekomen waarden worden weergegeven in Tabel 17. Er werd een T test uitgevoerd op de resultaten. Deze toonde aan dat alle parameters uit Tabel 17 in de beschadigde zone duidelijk verschillend zijn van deze in de onbeschadigde zone. De open porositeit is groter in de beschadigde zone dan in de onbeschadigde zone. De verhouding $\phi_{40^{\circ}\text{C}}$ over $\phi_{105^{\circ}\text{C}}$ is groter en de verhouding $(\phi_{105^{\circ}\text{C}} - \phi_{40^{\circ}\text{C}})$ op $\phi_{105^{\circ}\text{C}}$ is kleiner in de beschadigde zone. Dit wijst erop dat de poriënstructuur gewijzigd wordt en minder fijn is in de beschadigde zone. Aangezien er geen referentiemonsters zijn, gemaakt met een ander cement is het moeilijk om een uitspraak te doen over de absolute waarde van de open

porositeit. Als de resultaten van de porositeit in de onbeschadigde zone vergeleken worden met waarden die werden bereikt bij proeven met andere vacuüm verzadigingsproeven die werden uitgevoerd in het labo Magnel voor Betononderzoek op monsters, die bestaan uit Portlandcement met al dan niet toevoeging van een percentage hoogovenslak, blijkt dat $\varphi_{40^{\circ}\text{C}}$ ongeveer gelijk is, maar dat $\varphi_{105^{\circ}\text{C}}$ een stuk lager ligt. Daardoor zijn de verhoudingen $\varphi_{40^{\circ}\text{C}}$ over $\varphi_{105^{\circ}\text{C}}$ en $(\varphi_{105^{\circ}\text{C}} - \varphi_{40^{\circ}\text{C}})$ op $\varphi_{105^{\circ}\text{C}}$ respectievelijk een stuk groter en kleiner dan de waarden, teruggevonden in de literatuur (Gruyaert, 2011). De totale open porositeit is dus lager bij Purdocement, maar in verhouding zouden er minder fijne poriën aanwezig zijn.

Tabel 17: Open porositeit van de betonnen proefstukken uit de beschadigde en onbeschadigde zone van ‘Les ateliers Delle’ in Ukkel. (Standaarddeviatie tussen haken)

Plaats	n	$\varphi_{40^{\circ}\text{C}}$	$\varphi_{105^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\varphi_{40^{\circ}\text{C}}}{\varphi_{105^{\circ}\text{C}}}$	$\frac{(\varphi_{105^{\circ}\text{C}} - \varphi_{40^{\circ}\text{C}})}{\varphi_{105^{\circ}\text{C}}}$
Onbeschadigde zone	3	0,098 (0,008)	0,120 (0,006)	0,811 (0,034)	0,189 (0,034)
Beschadigde zone	12	0,115 (0,006)	0,132 (0,003)	0,872 (0,034)	0,128 (0,034)

5.7 Besluit

Uit de chemische analyses blijkt dat het aangetroffen beton in ‘Les ateliers Delle’ inderdaad Purdocement is. Wat opviel waren de hoge concentraties aan natrium en sulfaat die waarschijnlijk opgeconcentreerd zijn in de beschadigde zones. Het beton was al aanzienlijk gecarbonateerd. Dit is een gekend probleem bij alkali-geactiveerd slakkencement. De aantasting van het beton in het balkenrooster is naar alle waarschijnlijkheid toe te schrijven aan carbonatatie-geïnitieerde wapeningscorrosie. Ontnomen kernen uit de onbeschadigde zone toonden aan dat het beton nog een grote reststerkte bezit.

Hoofdstuk 6: Experimentele bepaling van de karakteristieken van zelfgemaakt alkali-geactiveerd slakkencement

6.1 Inleiding

In het archief van SOFINA en in de artikels van Purdon (1934, 1940) werden verschillende cementsamenstellingen teruggevonden voor het Purdocement en NaOH geactiveerd slakkencement. Het namen van die cementpasta's, mortels en beton kunnen ons informatie verschaffen over de hydratatie, sterkte-ontwikkeling en het duurzaamheidsgedrag van deze materialen. Met behulp van isotherme calorimetrie werd onderzoek verricht naar de hydratatie van de cementpasta's. Er werden mortelprisma's gemaakt om de invloed van de verschillende cementsamenstellingen op de druk- en buigtreksterkte-ontwikkeling te onderzoeken. Ook werd getracht een beton te maken met een gelijkaardige samenstelling als deze die Purdon (1940) heeft getest. Op het verharde beton werden versnelde carbonatatie en chlorideindringingsproeven uitgevoerd.

6.2 Samenstelling van de gebruikte cementpasta's, mortels en betonmengelingen

6.2.1 Hoogovenslak

Uit de literatuurstudie bleek dat verschillende types slakken, aanleiding kunnen geven tot zeer uiteenlopende resultaten. Daarom werd er onderzoek verricht op twee hoogovenslakken met verschillende herkomst. Tabel 1 toont de chemische samenstelling van deze twee slakken. NBN EN 15167-1/2 (2007) is de standaard voor het gebruik van hoogovenslak in beton, mortel of grout. De eigenschappen van beide slakken voldoen aan deze norm.

Tabel 18: Chemische samenstelling (%), Blaine fijnheid (m²/kg), water gehalte (%), dichtheid (kg/m³) van hoogovenslak

	Slak 1	Slak 2
CaO	41,24	41,41
SiO ₂	36,37	36,02
Al ₂ O ₃	9,83	12,25
Fe ₂ O ₃	0,26	0,38
MgO	7,41	7,68
K ₂ O	0,41	0,45
Na ₂ O	0,28	0,12
SO ₃	1,62	0,32
S ²⁻	0,79	/
CO ₂	0,90	/
Cl ⁻	0,02	/
BaO	/	0,116
Onoplosbaar residu	0,43	/
Gloeiverlies	1,30 (*)	/
Blaine fijnheid	394	419
Water gehalte	0,57	0,18
Dichtheid	2830	2831

(/) waarde niet bepaald

(*) Correctie voor de oxidatie van sulfides is in rekening gebracht

6.2.2 Portland cement

Voor het vervaardigen van bepaalde pasta's, mortels en 1 betonmengeling werd Portland cement CEM I 52.5 N gebruikt. Dit cement voldoet aan de Europese standaard EN 197-1. De samenstelling van het gebruikte cement is terug te vinden in Tabel 18. Volgens NBN EN 15167-1/2 moet het cement dat aan de hoogovenslak toegevoegd wordt een gewoon Portland cement zijn met een sterkteklasse ≥ 42.5 ; een Blaine fijnheid hebben van minstens 300 m²/kg, een C₃A-inhoud bezitten tussen 6 en 12% en een alkali-inhoud (in Na₂O-equivalent) hebben tussen 0.5 en 1.2%. Het gebruikte cement voldeed aan deze eisen. De mineralogische samenstelling werd bepaald op basis van de bekomen oxidegehaltes met behulp van de formules van Bogue (Taylor, 1997).

Tabel 19: Chemische samenstelling (%), Blaine fijnheid (m²/kg), dichtheid (kg/m³) van hoogovenslak

	PC1
CaO	62,04
SiO ₂	18,99
Al ₂ O ₃	5,97
Fe ₂ O ₃	4,23
MgO	0,96
K ₂ O	0,66
Na ₂ O	0,46
Na ₂ O-equivalent	0,90
S ²⁻	0,07
SO ₃	3,18
CO ₂	0,88
Onoplosbaar residu	/
Gloeiverlies	1,74
C ₃ S	62,04
C ₂ S	7,65
C ₃ A	8,67
C ₄ AF	12,87
Blaine fijnheid	382,6
Dichtheid	3062

(/) waarde niet bepaald

6.2.3 Activatoren

Ter vervaardiging van verschillende types alkali-geactiveerd slakkencement werden verschillende stoffen toegevoegd: Waterloos **natriumsulfaat** (Na_2SO_4), waterloos **natriumcarbonaat** (Na_2CO_3) en **calciumhydroxide** $\text{Ca}(\text{OH})_2$ onder poedervorm (wit). Waterloos **natriumhydroxide** heeft het uitzicht van fijne witte korrels.

6.2.4 Samenstelling cementpasta's

De gebruikte cementpasta's samengesteld met slak 1 en slak 2 zijn weergegeven in respectievelijk Tabel 20 en 21. Iedere cementpasta krijgt een specifieke code. De eerste P in de code staat voor 'pasta', De volgende lettercode verwijst naar het type cement. 'P' staat voor Portland cement, 'S' staat voor pure slakken, 'LPC' zijn mogelijke samenstelling van het cement die door 'Le Purdociment' werden vervaardigd. 'PU' staat voor samenstellingen, die werden teruggevonden in de artikels van Purdon. Bij ieder pasta van het type 'PU' wordt het in theorie gevormde percentage natriumhydroxide tov het mengwater ook vermeld. Ieder monster die met slak 1 gemaakt is, krijgt het cijfer 1 als eerste kenteken.

In het patent van Purdon (1934) werd gebruik gemaakt van een verhouding w/s, gelijk aan 0,4. Bij het vervaardigen van de cementpasta's bleek dit zeer slecht verwerkbaar en moeilijk te vermengen in de ampullen van de TAM AIR. Daarom werden in latere proeven cementpasta's aangemaakt met een w/s gelijk aan 0,5. Hierdoor moesten de hoeveelheden activator worden aangepast, om dezelfde beoogde concentratie activator te bekomen in de mengeling (Purdon, 1934).

Tabel 20: Samenstelling van de cementpasta's (14g) op basis van slak 1 [g]

Code (*)	% NaOH (**)	Activator	w/s	H ₂ O	S1	PC1	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂
PP1			0,5	4,67		9,33				
PS1			0,5	4,67	9,33					
PPU1.1	7%	NaOH	0,4	3,92	9,80		0,28			
PPU1.2	7%	Na ₂ CO ₃ + Ca(OH) ₂	0,4	3,76	9,40			0,50		0,35
PPU1.3	7%	Na ₂ SO ₄ + Ca(OH) ₂	0,4	3,71	9,28				0,66	0,34
PPU1.4	7%	NaOH	0,5	4,56	9,12		0,32			
PPU1.5	7%	Na ₂ CO ₃ + Ca(OH) ₂	0,5	4,34	8,68			0,58		0,40
PPU1.6	7%	Na ₂ SO ₄ + Ca(OH) ₂	0,5	4,28	8,56				0,76	0,40
PPU1.7	9%	NaOH	0,5	4,53	9,06		0,41			
PPU1.8	11%	NaOH	0,5	4,50	9,00		0,50			
PPU1.9	11%	Na ₂ SO ₄ + Ca(OH) ₂	0,5	4,08	8,18				1,14	0,59
PLPC1.1	(***)	Na ₂ SO ₄ + Ca(OH) ₂	0,5	4,40	8,81				0,31	0,48
PLPC1.2	(***)	Na ₂ SO ₄ + PC	0,5	4,40	8,81	0,48			0,31	

(*) Ieder monster heeft een specifieke code, (P = enkel Portland cement; S = enkel slak; PU = samenstellingen uit artikels van Purdon; LPC = mogelijke samenstellingen van het Purdocement, teruggevonden in het archief van SOFINA)

(**) Het vermelde percentage activator is gelijk aan de in theorie gevormde hoeveelheid NaOH in verhouding tot de gebruikte hoeveelheid water.

(***) Het gevormde percentage NaOH wordt niet vermeld bij de mogelijke samenstellingen van het Purdocement, omdat de gebruikte hoeveelheid samenstellende stoffen niet wordt bepaald ten opzichte van de hoeveelheid water in het mengsel, maar ten opzichte van de gebruikte hoeveelheid slakken.

Tabel 21: Samenstelling van de cementpasta's (14g) op basis van slak 2 [g]

Code (*)	% NaOH (**)	Activator	w/s	H ₂ O	S1	PC1	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂
PS2			0,5	4,66	9,33					
PPU2.1	7%	NaOH	0,5	4,56	9,12		0,32			
PPU2.2	7%	Na ₂ CO ₃ + Ca(OH) ₂	0,5	4,34	8,68			0,58		0,40
PPU2.3	7%	Na ₂ SO ₄ + Ca(OH) ₂	0,5	4,28	8,56				0,76	0,40
PPU2.4	7%	Na ₂ SO ₄ + Na ₂ CO ₃ + Ca(OH) ₂	0,5	4,31	8,62			0,307	0,38	0,40
PLPC2.1	(****)	Na ₂ SO ₄ + Ca(OH) ₂	0,5	4,38	8,76				0,39	0,48
PLPC2.2	(****)	Na ₂ SO ₄ + PC	0,5	4,38	8,76	0,48			0,39	

(*) Ieder monster heeft een specifieke code, (P = enkel Portland cement; S = enkel slak; PU = samenstellingen uit artikels van Purdon; LPC = mogelijke samenstellingen van het Purdocement, teruggevonden in het archief van SOFINA)

(**) Het vermelde percentage activator is gelijk aan de in theorie gevormde hoeveelheid NaOH in verhouding tot de gebruikte hoeveelheid water.

(***) Het gevormde percentage NaOH wordt niet vermeld bij de mogelijke samenstellingen van het Purdocement, omdat de gebruikte hoeveelheid samenstellende stoffen niet wordt bepaald ten opzichte van de hoeveelheid water in het mengsel, maar ten opzichte van de gebruikte hoeveelheid slakken.

6.2.5 Samenstelling mortelprisma's

Tabel 22 en 23 geven de verschillende samenstellingen van de beproefde mortelprisma's. Deze samenstellingen werden in artikels van Purdon en het archief van SOFINA teruggevonden. De bewaringswijze, de momenten waarop deze prisma's werden belast en de verhouding w/s worden ook vermeld in deze Tabellen. Bij al deze mengsels werd 1350g genormeed rivierzand toegevoegd.

De werkwijze (EN 196-1) die werd gehanteerd bij het vervaardigen van de proefstukken is de volgende. Indien het cement bestaat uit vaste stoffen die bij contact met water, natriumhydroxide vormen, werden de verschillende componenten samen met de hoogovenslak eerst voor enkele minuten gemengd in de mortelmenger. Indien natriumhydroxide werd toegevoegd, werd deze een tijdje vooraf opgelost in het mengwater. Dit is omdat het oplossen van natriumhydroxide veel warmte produceert, wat een invloed zou kunnen hebben op de sterkte-ontwikkeling van de cementmortel. Bij het maken van de cementmortel werd volgende procedure gevolgd:

- | | | |
|---|-------------|--------|
| • Mengen water en cement | 140 rot/min | 30 sec |
| • Toevoegen zand onder voortdurend mengen | 140 rot/min | 30 sec |
| • Verhogen mengsnelheid | 285 rot/min | 60 sec |
| • Afschrappen | | 30 sec |
| • Rusten | | 60 sec |
| • Verder mengen | 285 rot/min | 60 sec |

Vervolgens wordt een eerste laag mortel in de mal, voorzien van een opzetstuk, aangebracht. Deze laag wordt vervolgens met 60 schokken verdicht. Daarna wordt de tweede laag mortel aangebracht en weer met 60 schokken verdicht. Met een afstrijkspatel wordt het teveel aan mortel verwijderd. Vervolgens worden de mortelmonsters afgedekt en bewaard op 20°C bij > 95% vochtigheid. 24h na het vervaardigen, worden de mortels ontkist. De cementmortels met slak 1 werden slechts 48h na het vervaardigen ontkist, omdat gevreesd werd voor een te lage sterkte. Dit is ook de reden waarom deze monsters nog niet belast werden na 24h.

Net als bij het vervaardigen van de cementpasta's werd bij het maken van de mortelprisma's aanvankelijk een w/s gelijk aan 0,4 gebruikt. De bekomen mortel bleek zeer slecht verwerkbaar, en het zand en het slakkencement vermengden zich in combinatie met het water slecht waardoor geen coherente massa werd bekomen. De mortel was zeer moeilijk te verdichten en zeker niet geschikt voor praktisch gebruik. Het is onwaarschijnlijk dat Purdon met dergelijke mortel gewerkt heeft. Al vermeld Purdon wel in zijn artikels dat hij streefde naar een zo laag mogelijke w/s verhouding, omdat deze de beste resultaten geeft op het vlak van sterkte-ontwikkeling (Purdon, 1940).

Tegenwoordig heeft hoogovenslak een grotere fijnheid als in de jaren 50, waardoor de slak meer water kan opnemen en dus mogelijk slechter verwerkbaar is. Dit verschil mag wel niet overschat worden. In het archief van CBR werd voor Purdocement, van het normale type en het type 'hoge weerstand' een blaine fijnheid teruggevonden gelijk aan respectievelijk 357 en 395 m²/kg. Deze waarden liggen zeer dicht in de buurt van de waarden, van slak 1, gebruikt in de mortelprisma's (Tabel 18). Er was ook geen verschil merkbaar tussen de verwerkbaarheid van slak 1 en slak 2. Ook al heeft slak 2 een groter specifiek oppervlak. Er werd uit praktisch oogpunt beslist om te werken met een w/s = 0,5. Er werden wel enkele mortels gemaakt met $0,4 \leq w/s \leq 0,5$ om de invloed van de w/s te bepalen op de sterkte-ontwikkeling.

Er worden specifieke codes gebruikt voor ieder mortelmengsel. Deze worden op dezelfde manier gevormd als de codes bij de cementpasta's, maar met beginletter M in plaats van P..

Tabel 22: Samenstelling van de mortelpisma's op basis van slak 1 [g] + 1350g standaard rivierzand

Code (***)	% NaOH (**)	# dagen	Bewaring. (*)	w/s	H ₂ O	S1	PC	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂
MP1	/	1-7-28-56	OW	0,5	225		450				
MPU1.1	7%	7-28-42-84	OW	0,5	225	450		15,8			
MPU1.2	9%	7-28-42-84	OW	0,5	225	450		20,3			
MPU1.3	11%	7-28-42-84	OW	0,5	225	450		24,8			
MPU1.4	15%	7-28-42-84	OW	0,5	225	450		33,8			
MPU1.5	7%	7-28-84	OW	0,5	225	450			29,8		20,8
MPU1.6	7%	7-28-84	OW	0,5	225	450				40,0	20,8

(*) Bewaringswijze: OW = onder water, D= droge omgeving (60% RV op 20°C), N= vochtige omgeving (>95% RV en 20°C)

(**) Het vermelde percentage activator is gelijk aan de in theorie gevormde hoeveelheid NaOH in verhouding tot de gebruikte hoeveelheid water.

(***) Ieder monster heeft een specifieke code, (P = enkel Portland cement; S = enkel slak; PU = samenstellingen uit artikels van Purdon; LPC = mogelijke samenstellingen van het Purdocement, teruggevonden in het archief van SOFINA)

Tabel 23: Samenstelling van de mortelprisma's op basis van slak 2 [g] + 1350g standaard rivierzand

Code (***)	% NaOH (**)	# dagen	Bewaring (*)	w/s	H ₂ O	S2	PC1	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂
MPU2.1	4%	7-28	OW	0,5	225	450		9,0			
MPU2.2	6%	7-28	OW	0,5	225	450		13,5			
MPU2.3	7%	1-7-28-56	OW	0,5	225	450		15,8			
MPU2.4	8%	7-28	OW	0,5	225	450		18,0			
MPU2.5	10%	7-28	OW	0,5	225	450		22,5			
MPU2.6	15%	7-28	OW	0,5	225	450		33,8			
MPU2.7	7%	1-7-28-56	OW	0,5	225	450			29,8		20,8
MPU2.8	7%	1-7-28-56	OW	0,5	225	450				40,0	20,8
MPU2.9	7%	1-7-28-56	OW	0,5	225	450			14,9	20,0	20,8
MPU2.10	7%	1-7-28	OW	0,4	180	450		12,6			
MPU2.11	7%	1-7-28	OW	0,45	203	450		14,2			
MPU2.12	7%	1-7-28	OW	0,43	194	450		13,5			

(*) Bewaringswijze: OW = onder water, D= droge omgeving (60% RV op 20°C), N= vochtige omgeving (>95% RV en 20°C)

(**) Het vermelde percentage activator is gelijk aan de in theorie gevormde hoeveelheid NaOH in verhouding tot de gebruikte hoeveelheid water.

(***) Ieder monster heeft een specifieke code, (P = enkel Portland cement; S = enkel slak; PU = samenstellingen uit artikels van Purdon; LPC = mogelijke samenstellingen van het Purdocement, teruggevonden in het archief van SOFINA)

Code (***)	% NaOH (**)	# dagen	Bewaring (*)	w/s	H ₂ O	S2	PC	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂
MPU2.13	7%	7-28	N	0,5	225	450		15,8			
MPU2.14	7%	7-28	D	0,5	225	450		15,8			
MLPC2.1	(****)	1-7-28-56	OW	0,5	225	450			12,0	7,2	12,0
MLPC2.2	(****)	1-7-28-56	OW	0,5	225	450				19,8	24,7
MLPC2;3	(****)	1-7-28-56	OW	0,5	225	450	24,7			19,8	

(*) Bewaringswijze: OW = onder water, D= droge omgeving (60% RV op 20°C), N= vochtige omgeving (>95% RV en 20°C)

(**) Het vermelde percentage activator is gelijk aan de in theorie gevormde hoeveelheid NaOH in verhouding tot de gebruikte hoeveelheid water.

(***) Ieder monster heeft een specifieke code, (P = enkel Portland cement; S = enkel slak; PU = samenstellingen uit artikels van Purdon; LPC = mogelijke samenstellingen van het Purdocement, teruggevonden in het archief van SOFINA)

(****) Het gevormde percentage NaOH wordt niet vermeld bij de mogelijke samenstellingen van het Purdocement, omdat de gebruikte hoeveelheid samenstellende stoffen niet wordt bepaald ten opzichte van de hoeveelheid water in het mengsel, maar ten opzichte van de gebruikte hoeveelheid slakken.

6.2.6 Samenstelling betonmonsters

Er werd ook beton gemaakt om diverse proeven op uit te voeren. Per type beton werden volgende proefstukken vervaardigd:

Druksterktebepaling : 3 kubussen Z = 150 mm

Versnelde chloride-indringing: 3 kubussen Z = 150 mm

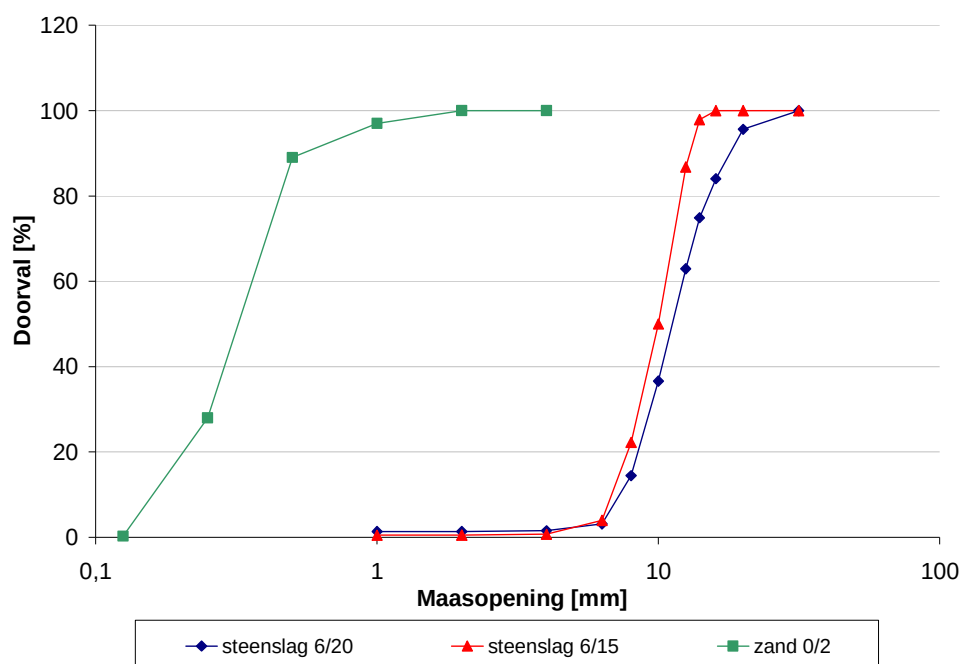
Versnelde carbonatatieproef: 4 kubussen Z = 100 mm

Er werd getracht een beton te maken met een gelijkaardige samenstelling, als deze die door Purdon werden gebruikt. In (Purdon, 1940) werd volgende samenstelling teruggevonden (Tabel 24)

Tabel 24: Samenstelling beton (Purdon, 1940)

Steenslag 5 – 15 mm	850 l
Zand 0 – 2 mm	350 l
Cement (Slak + Na_2CO_3 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$)	400 kg
Water	167 l

In het ‘Laboratorium Magnel voor Betononderzoek’ was enkel porfier steenslag 6/20 aanwezig. Daarom werden alle korrels groter dan 15mm afgezeefd waardoor steenslag 6/15 werd bekomen. De gebruikte korrelkrommes worden weergegeven in Figuur 35.



Figuur 33: Korrelverdeling van de gebruikte toeslagmaterialen

Er werd een referentiebeton uit Portlandcement (BP) gemaakt en een alkali-geactiveerd slakkenbeton (BA) met een gelijkaardige samenstelling als in Tabel 24. Er was niet genoeg slak 2 voorhanden om beton mee te maken. Daarom werd het beton vervaardigd met slak 1. Natriumcarbonaat en calciumhydroxide werden toegevoegd aan beton BA ter vorming van 7% NaOH ten opzichte van het mengwater. Bij het mengen van het beton bleek dit beton niet te verdichten. Daarom werd geopteerd om water toe te voegen, waardoor het gevormde percentage NaOH in verhouding tot de gebruikte hoeveelheid water daalde tot 6%. Dit zal een invloed hebben op de sterkte-ontwikkeling van het beton, waar later rekening mee dient gehouden te worden.

Tabel 25: Samenstelling van 33 l Portland en Alkali-geactiveerd slakkenbeton [kg]

BP	
Steenslag 6 – 15 mm	40,53
Zand 0 – 2 mm	16,69
Portland cement	14,13
water	5,90
w/c	0,42
BA	
Steenslag 6 – 15 mm	40,53
Zand 0 – 2 mm	16,69
Slak 1	12,80
Na ₂ CO ₃	0,78
Ca(OH) ₂	0,55
water	6,90
w/s	0,54

Onmiddellijk na het mengen werden de slump en het luchtgehalte bepaald (Tabel 26). Dit gebeurde volgens de norm NBN EN 12350-2.

Tabel 26: Slump, slumpklasse en luchtgehalte van de betonnen proefstukken.

BP	
Slump	40 mm (S1)
luchtgehalte	1,30%
BA	
Slump	30 mm (S1)
luchtgehalte	1,10%

6.3 Sterkte-ontwikkeling van de cementmortelprisma's

6.3.1 Methode

Er werden telkens 3 mortelprisma's gebruikt om de druksterkte en de buigtreksterkte te bepalen van een cementmortel op een bepaalde leeftijd. Daardoor werden telkens zes drukproeven en drie driepuntsbuigproeven uitgevoerd. De proefstukken werden voorafgaandelijk opgemeten (L, B, H) tot op 0,1 mm nauwkeurig en gewogen tot op 0,1 g nauwkeurig. Met behulp van het programma PROTEUS werd de drukpers bestuurd, en werd de druk en buigtreksterkte opgemeten. De grenzen voor het testen van de proefstukken zijn afhankelijk van de ouderdom:

24h ± 15min

7d ± 2h

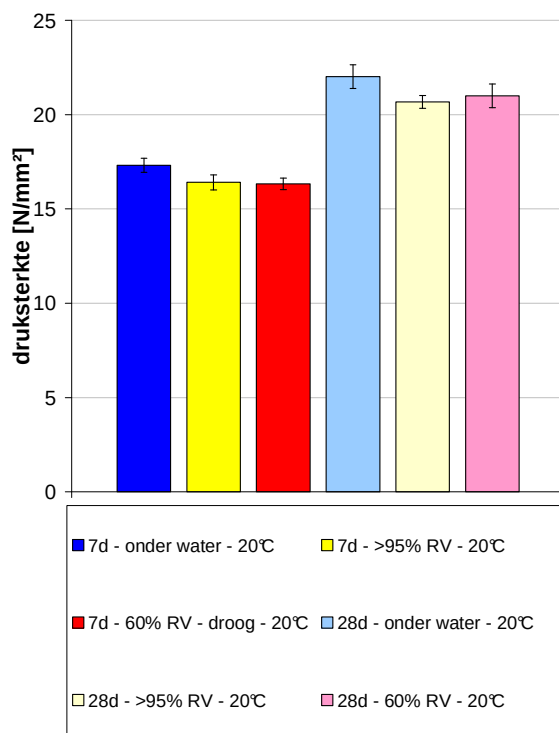
28d ± 8h

Ouder: tijdstip ± 8h

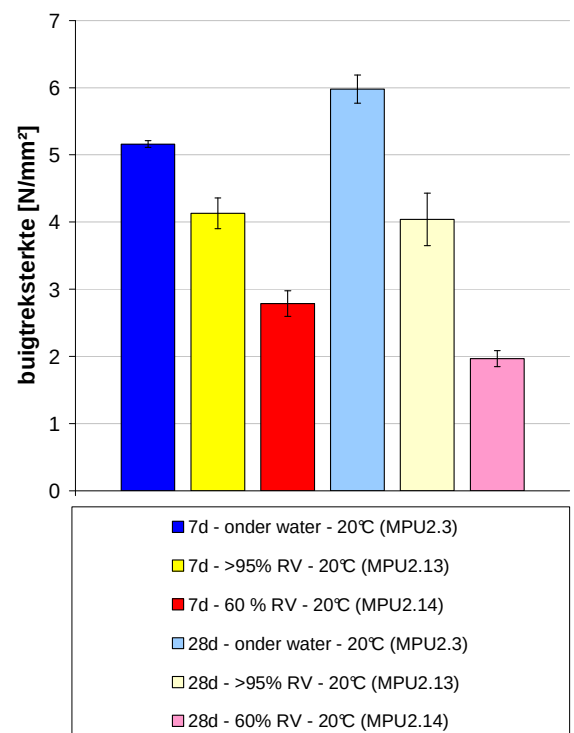
6.3.2 Resultaten en discussie

Bewaringsomstandigheden

Er werd besloten om alle proefstukken, nadat ze waren ontkist (na 1 dag bewaring bij >95% RV en 20°C), onder water te bewaren bij een constante temperatuur van 20°C. Om na te gaan wat de invloed hiervan is op de sterkte-ontwikkeling van de proefstukken werden ook enkele proefstukken (geactiveerd met 7% NaOH) bewaard bij 20°C en > 95% relatieve vochtigheid en bij 20°C en 60% relatieve vochtigheid. De druksterkte en buigtreksterkte van deze mortels na 7 en 28 dagen zijn weergegeven in Figuur 34 en 35. Hieruit blijkt dat het bewaren onder water een licht positief effect heeft op de druksterkte. Bewaring in > 95% RV of in 60% RV veroorzaakt geen significant verschil. Als beide figuren vergeleken worden, blijkt dat de bewaringsomstandigheden een veel grotere invloed hebben op de buigtreksterkte dan op de druksterkte. Bij bewaring onder droge omstandigheden is de buigtreksterkte zelfs lager na 28 dagen dan na 7 dagen.



Figuur 34: Invloed van de bewaringsomstandigheden op de druksterkte-ontwikkeling van 7% NaOH geactiveerd slakkencement



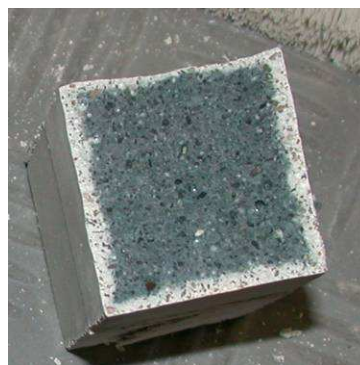
Figuur 35: Invloed van de bewaringsomstandigheden op de buigtreksterkte-ontwikkeling van 7% NaOH geactiveerd slakkencement

Foto's van de doorsnedes van deze verschillende mortelprisma's na 28 dagen tonen duidelijk een aanzienlijke wit verkleurde zone (± 1 cm) bij de mortels die bewaard werden bij 60% RV (Figuur 36(3)). Deze verkleuring is veel minder aanwezig bij de mortels die bewaard werden bij >95% RV (Figuur 36(2)) en bij onder water bewaarde proefstukken (Figuur 36(1)). De verbleking ontstaat door oxidatie van sulfiden die zorgen voor de blauw/groene verkleuring van het cement (bvb FeS en MnS) (Flynn et al, 2001). Er werd ook vastgesteld, dat de blauwe verkleuring veel donkerder was bij hogere percentages activator.

1. (MPU 2.3)



2. (MPU 2.13)



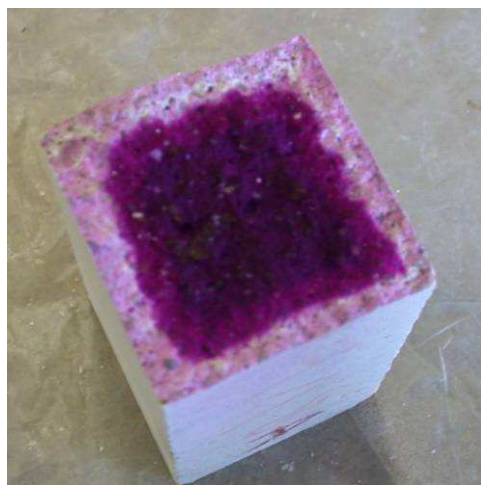
3. (MPU 2.14)



Figuur 36: Foto's van de doorsnede van de cementmortelprisma's na 28 dagen, bij bewaring onder water en 20°C (1), bij >95% RV en 20°C (2) en bij 60% RV en 20°C (3)

Bij verspreiding van fenolftaleïne op de doorsnede van de cementmortel (2 en 3 uit Figuur 36) blijkt dat het cement reeds aanzienlijk gecarbonateerd lijkt, wat zeer snel is na 28 dagen. In Figuur 37(3) loopt het front van de bleke zone gelijk met het carbonatatiefront. Daarom werd aanvankelijk gedacht dat de witte verkleuring mogelijk ook verband hield met de alkaliniteit in doorsnede van het prisma. In Figuur 37(2) loopt het front van de 'bleke zone' echter voor op het carbonatatiefront, wat impliceert dat beide waarschijnlijk niets met mekaar te maken hebben. De snelle carbonatatie van het slakkencement houdt waarschijnlijk verband met de lagere dichtheid van de cementmortels door het gebruik van een hoge w/s verhouding.

2. (MPU 2.13)



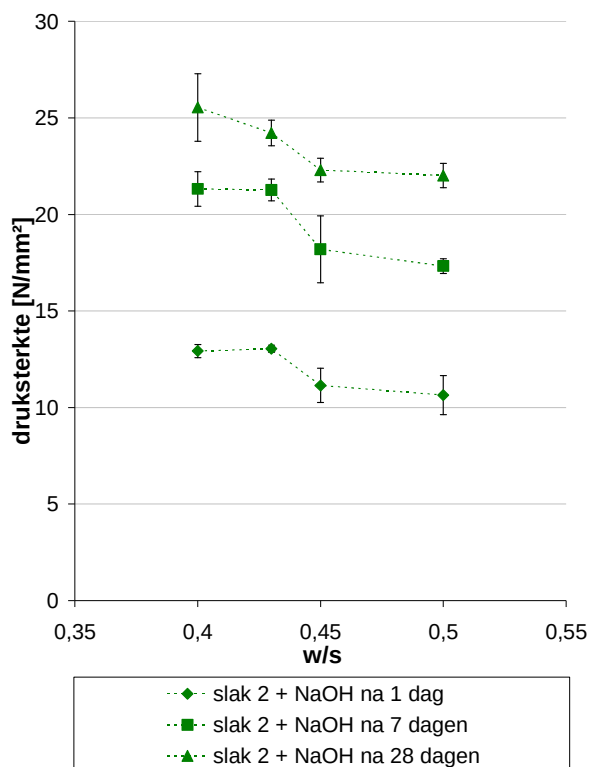
3. (MPU 2.14)



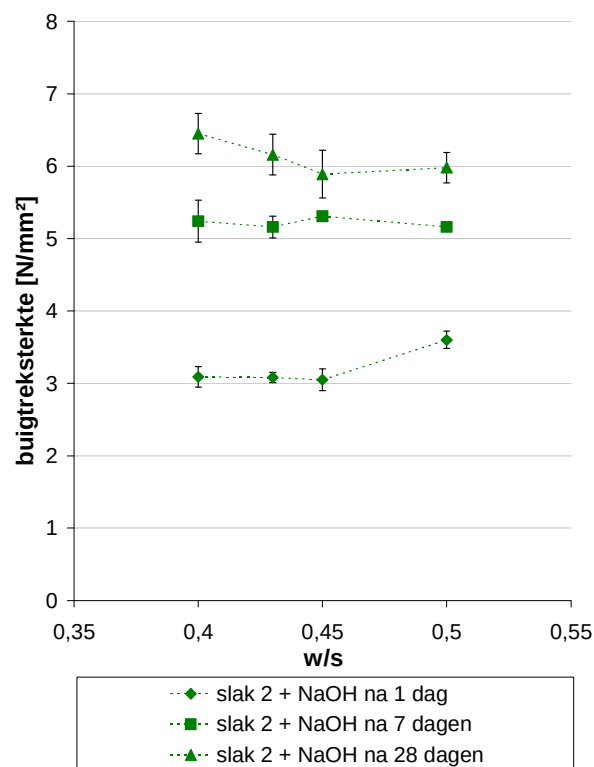
Figuur 37: Foto's van de doorsnede van de cementmortelprisma's na 28 dagen, bij bewaring >95% vochtigheid (2) en in normale atmosferische omstandigheden (3) na bespuiten met fenolftaleïne

Invloed w/s op sterkte-ontwikkeling

Zoals eerder vermeld werd er geopteerd om te werken met $w/s = 0,5$. Ook hiervan werd de invloed nagegaan op de sterkte-ontwikkeling van 7% NaOH geactiveerde slakkenmortels (Figuur 38 en 39). De NaOH-concentratie is gelijk bij alle cementmortels. De w/s verhouding heeft weinig invloed op de buigtreksterkte van de slakkenmortels. Ze heeft wel een invloed op de druksterkte. Hoe lager de w/s , hoe groter de druksterkte van de mortel. In de grafieken is een knik in het verloop van de curve zichtbaar bij 0,43. Vermoedelijk begint vanaf waarden, lager dan 0,43, de negatieve invloed van de slechte vermengbaarheid van de slakken met het zand in combinatie met water een rol te spelen. Hierdoor wordt het positieve effect ten gevolge van een lagere w/s geneutraliseerd. Uit de resultaten blijkt dat het werken met $w/s = 0,5$ in plaats van 0,4 een grote invloed heeft op de sterkte van de slakkencement mortel



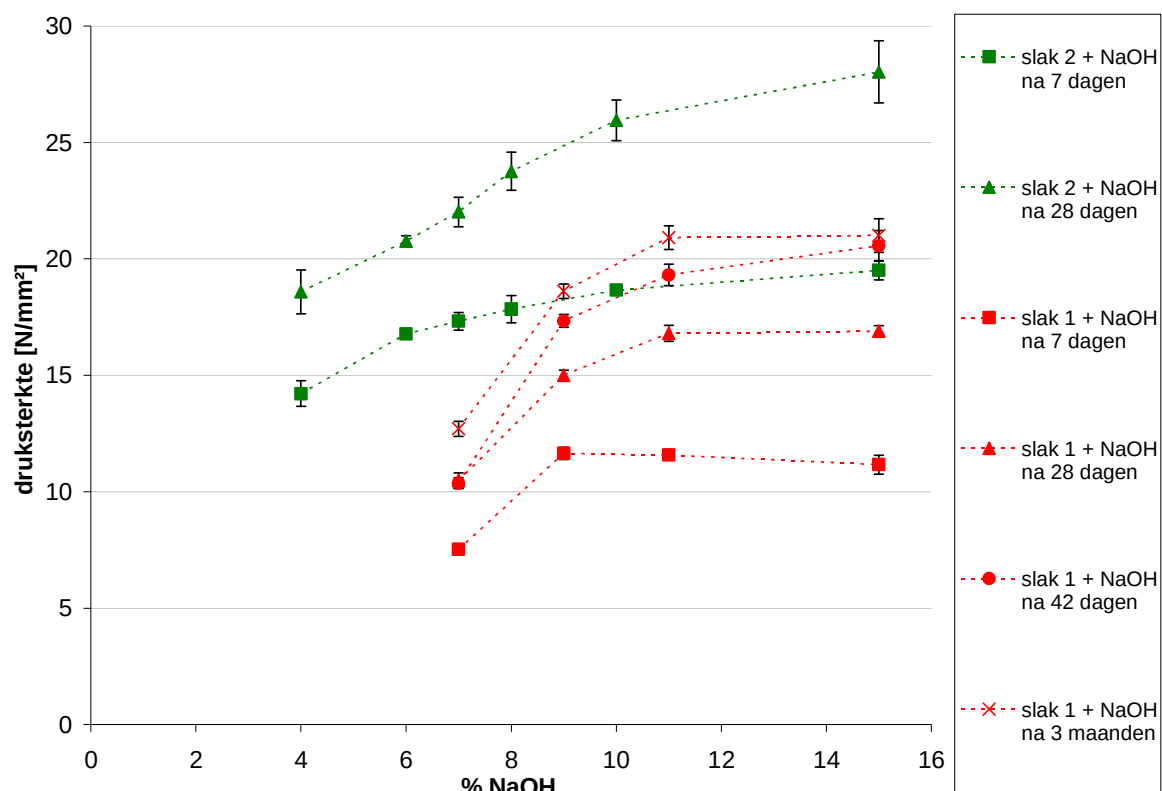
Figuur 38: Invloed w/s op de druksterkte ontwikkeling van NaOH geactiveerde slakken cementmortels op basis van slak 2.



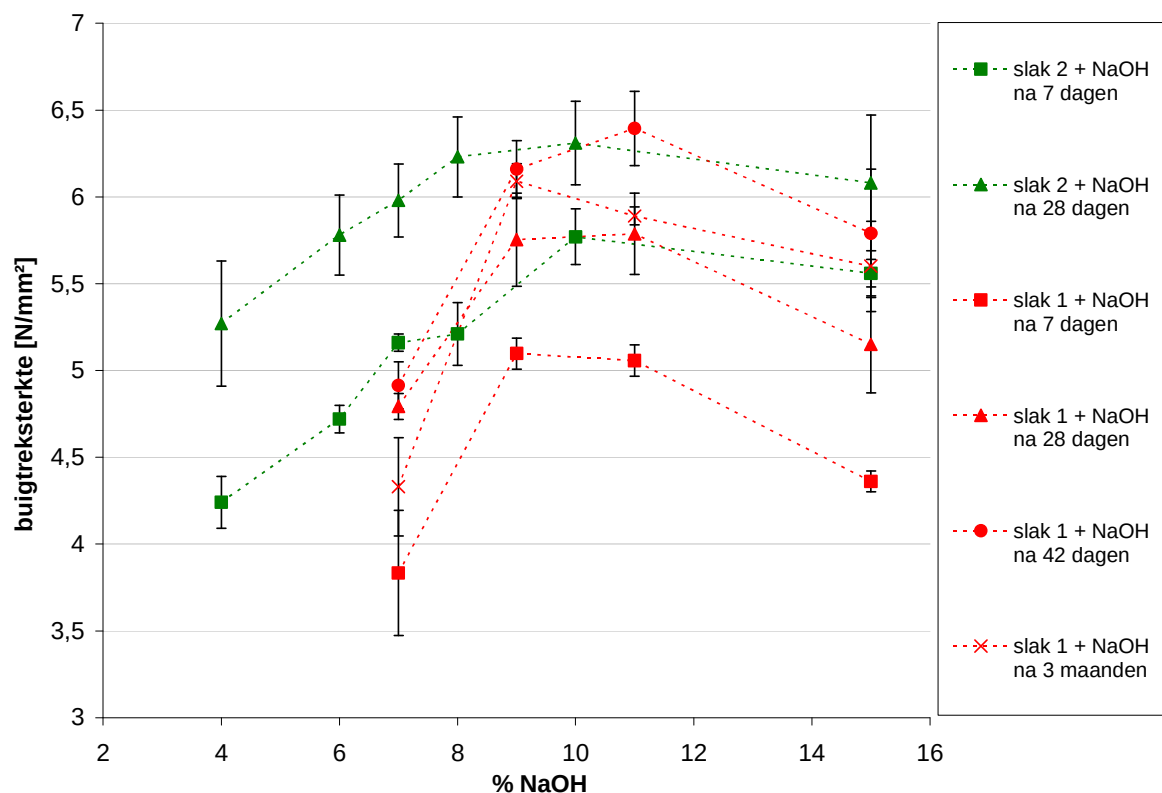
Figuur 39: Invloed w/s op de buigtreksterkte ontwikkeling van NaOH geactiveerde slakken cementmortels op basis van slak 2.

Optimale concentratie NaOH

Purdon (1940, 1934) vond dat bij een concentratie natriumhydroxide gelijk aan 0,7 à 0,8, zowel de druksterkte als de buigtreksterkte van het slakkenbeton of de slakkenmortel maximaal is. Er werden cementmortels op basis van slak 1 en slak 2 gemaakt met verschillende concentraties NaOH (Figuur 40 en 41). Er blijkt op geen enkele leeftijd een optimum zichtbaar bij het verloop van de druksterktes in functie van de NaOH concentratie in het mengwater. De druksterkte neemt toe met toenemende NaOH concentratie. De curve stijgt wel minder sterk bij grotere concentraties. Bij de curves op basis van slak 1 blijkt een concentratie natriumhydroxide (% ten op zichte van het mengwater), groter dan 12% geen merkbare toename van de druksterkte meer te veroorzaken. Bij de curves van de buigtreksterkte is wel een optimum waarneembaar bij 9 à 11% NaOH. Dit optimum ligt wel hoger dan wat Purdon terugvond (7 à 8%). Purdon (1934) vermeldt dat het optimum ook afhankelijk is van het type slak dat gebruikt wordt. Er kan besloten worden dat hoge concentraties NaOH de druksterkte weinig beïnvloeden maar wel een negatieve invloed hebben op de buigtreksterkte. Uit de resultaten blijkt ook dat mortels op basis van slak 2 veel sterker zijn als mortels op basis van slak 1. Dit is zeer opmerkelijk.



Figuur 40: Invloed van het percentage NaOH ten opzichte van het mengwater op de druksterkte-ontwikkeling van alkali-geactiveerde slakkencementmortels op basis van slak 1 en slak 2 met w/s = 0,5



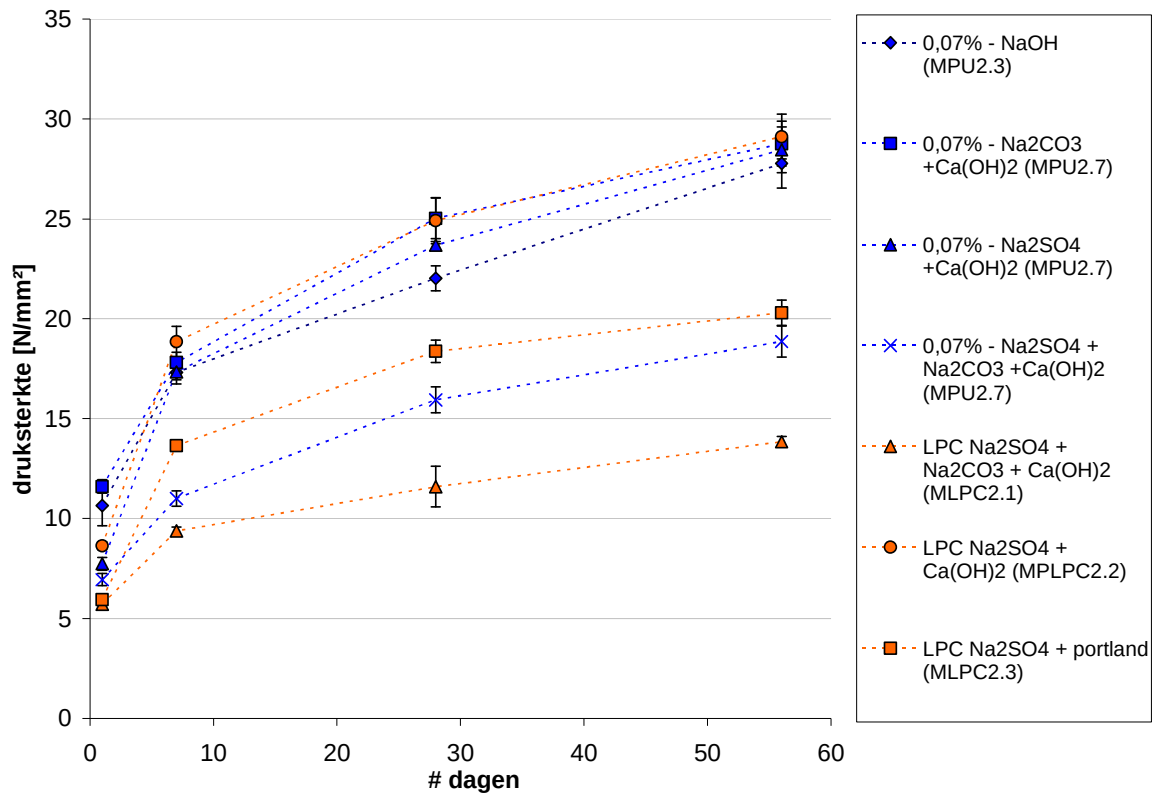
Figuur 41: Invloed van het percentage NaOH ten opzichte van het mengwater op de buigtreksterkte-ontwikkeling van alkali-geactiveerde slakkencementmortels op basis van slak 1 en slak 2 met w/s = 0,5

Sterkte-ontwikkeling van verschillende samenstellingen

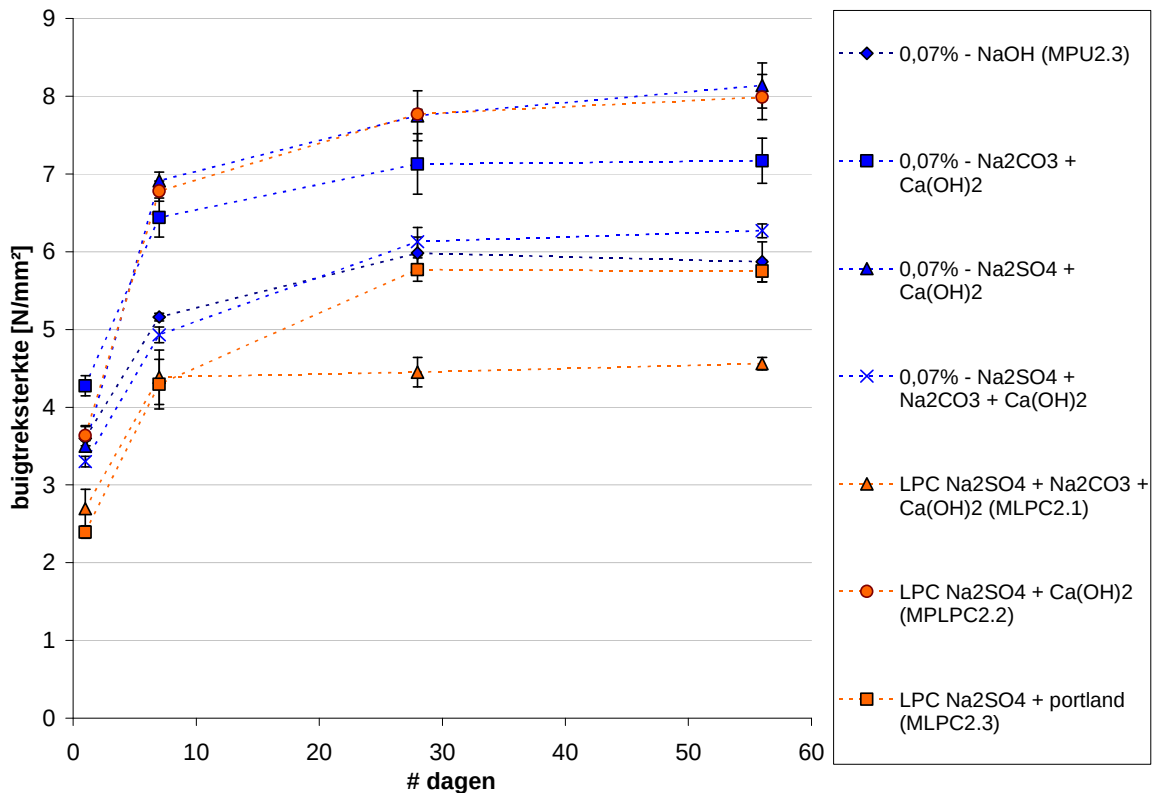
De sterkte-ontwikkeling van mortels op basis van slak 2 worden eerst besproken. Als de verschillende samenstellingen van het Purdocement vergeleken worden (Figuur 42 en 43) blijkt de samenstelling met Na_2SO_4 en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (MLPC2.2) duidelijk de beste resultaten te geven. Als de druksterkte van MLPC2.2 vergeleken wordt met deze van andere samenstellingen uit Purdon (1940) wordt een gelijkaardige druksterkte-ontwikkeling teruggevonden. Deze samenstelling is dus realistisch. Er dient wel opgemerkt dat bijna dubbel zoveel natriumsulfaat wordt gebruikt in MPU2.8 als in MLPC2.2. Toch is de druksterkte en buigtreksterkte na 2 maanden, nagenoeg gelijk. Hieruit blijkt dat de samenstelling van het Purdocement optimaler en meer economisch is, dan de samenstellingen die Purdon (1940) gebruikte in zijn artikels. De eerste samenstelling (MLPC2.1), waarvan de juistheid reeds in twijfel werd getrokken (zie sectie 2.6) blijkt inderdaad maar half zo sterk te zijn als MLPC2.2.

Bij analyse van de druksterkte-ontwikkeling van mortels met samenstellingen volgens Purdon (1934) die telkens 7% NaOH vormen ten opzichte van het mengwater, blijkt dat deze mortels, uitgezonderd van MPU 2.9 allemaal een gelijkaardige sterkte-ontwikkeling hebben. Na 1 dag zijn de monsters op basis van natriumsulfaat minder sterk dan deze op basis van natriumcarbonaat of natriumhydroxide. Na 7 dagen is dit verschil niet meer zichtbaar. Natriumsulfaat wordt vaak gebruikt als bindingsvertrager, wat deze lagere sterkte op vroege leeftijd verklaart. Wat ook opvalt is dat een equimoleculaire combinatie van natriumcarbonaat en natriumsulfaat (MPU2.9) op alle leeftijden een lagere druksterkte oplevert dan als deze stoffen afzonderlijk gebruikt worden (Figuur 42). Volgens Purdon (1940) heeft een combinatie van natriumcarbonaat en natriumsulfaat (in combinatie met calciumhydroxide) een hogere initiële sterkte dan als deze stoffen afzonderlijk gebruikt worden en is de uiteindelijke sterkte even groot. Dit komt dus niet overeen met de bevindingen. Een verklaring voor deze afwijking kan niet onmiddellijk gegeven worden.

In tegenstelling tot de druksterkte, blijken de waarden van de buigtreksterkte veel meer uiteenlopend te zijn bij gebruik van verschillende cementsamenstellingen (Figuur 43). De cementmortels waarin natriumsulfaat gebruikt wordt blijken de beste buigtreksterkte te bezitten. Ook het gebruik van natriumcarbonaat geeft een betere buigtreksterkte dan het rechtstreeks gebruik van natriumhydroxide als activator. Ook hier is type MLPC2.2 de beste samenstelling van alle teruggevonden samenstellingen van het Purdocement.

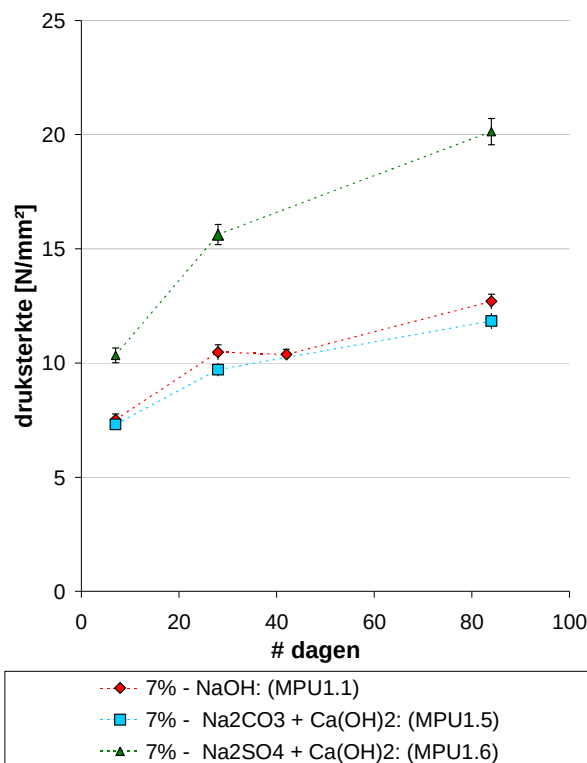


Figuur 42: Druksterkte in functie van de tijd, voor mortels met cementsamenstellingen uit Purdon (1940) of met mogelijke cementsamenstellingen van het Purdocement, teruggevonden in het archief van SOFINA. De mortels zijn gemaakt met slak 2 met w/s = 0,5

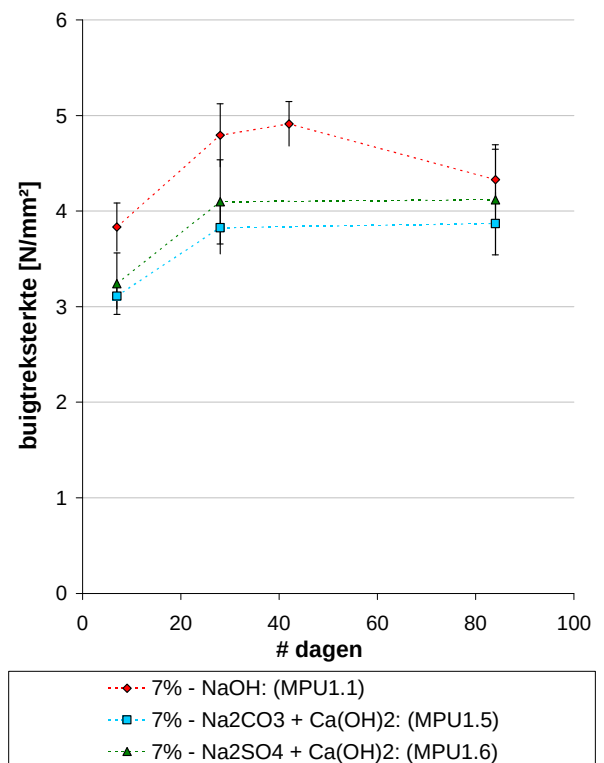


Figuur 43: Buigtreksterkte in functie van de tijd, voor mortels met cementsamenstellingen uit Purdon (1940) of met mogelijke cementsamenstellingen van het Purdocement, teruggevonden in het archief van SOFINA. De mortels zijn gemaakt met slak 2 met w/s = 0,5

Er werden ook mortels met slak 1 gemaakt die een gelijkaardige samenstelling hadden als MPU2.3, MPU2.7 en MPU2.8. Hieruit blijkt weer dat slak 1 veel slechter presteert als slak 2. Wat opvalt is het grote verschil in druksterkte tussen de mortel waarbij natriumsulfaat gebruikt wordt en de andere 2 gebruikte cementtypes (Figuur 44). Bij de buigtreksterkte is dit niet merkbaar en blijkt het gebruik van natriumhydroxide betere resultaten te geven (Figuur 45).



Figuur 44: Druksterkte in functie van de tijd, voor mortels met cementsamenstellingen uit Purdon (1940) . De mortels zijn gemaakt met slak 1 met w/s = 0,5



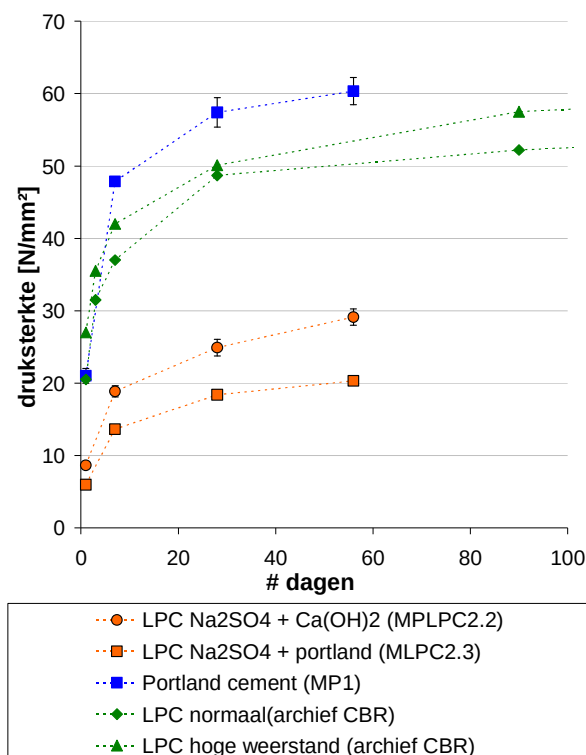
Figuur 45: Buigtreksterkte in functie van de tijd, voor mortels met cementsamenstellingen uit Purdon (1940) . De mortels zijn gemaakt met slak 1 met w/s = 0,5

Vergelijking met Portland cement en resultaten uit de literatuur

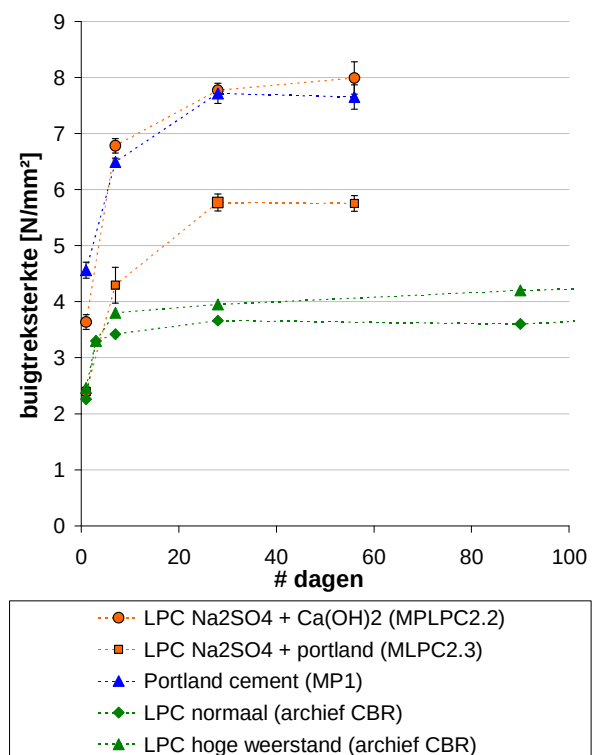
Er werd ook een referentiemortel met Portland cement gemaakt. De druksterkte van de mortels op basis van Portland cement is op iedere leeftijd meer dan dubbel zo hoog (Figuur 46). Het verloop van de buigtreksterkte-ontwikkeling is wel van dezelfde grootte-orde (Figuur 47). Hieruit kan besloten worden dat alkali-geactiveerd slakkencement in verhouding beter scoort op het vlak van buigtreksterkte in vergelijking met Portland cement. Als de druksterktes van de mortels uit zelfgemaakt Purdocement vergeleken worden met de waarden teruggevonden in het archief van CBR, valt op dat de druksterktes van de zelfgemaakt slakkencementmortels een stuk minder hoog zijn (~ 50% na 28 dagen voor MLPC 2.2). Er dient verduidelijkt te worden dat er geen zekerheid bestaat als de

samenstellingen van MPLPC2.2 en MLPC2.3 overeenkomen met de samenstellingen in Figuur 46 voor ‘LPC normaal’ en ‘LPC hoge weerstand’. Het onderscheid tussen het type normaal en hoge weerstand is een grotere maalfijnheid van de gebruikte slakken en mogelijk een verschillende cementsamenstelling (zie sectie 2.4).

Aangezien alle andere proeven op mortelprisma's ook relatief lage druksterktes geven (Figuur 42), is het waarschijnlijk mogelijk dat de oorzaak bij de gebruikte slakken moet gezocht worden (en niet bij een mogelijks foute samenstelling). Beide gebruikte slakken waren niet meer nieuw, en kunnen mogelijk een deel van hun reactiviteit verloren hebben. De buigtreksterkte van de zelfgemaakte slakkenmortels is beduidend groter dan de waarden, teruggevonden in de literatuur.



Figuur 46: Vergelijking druksterkte-ontwikkeling van mortels met zelfgemaakt Purdocement (slak 2) (w/s=0,5), mortels met Purdocement (archief CBR) en Portland cement (w/c= 0,5)



Figuur 47: Vergelijking buigtreksterkte-ontwikkeling van mortels met zelfgemaakt Purdocement (slak 2) (w/s=0,5), mortels met Purdocement (archief CBR) en Portland cement (w/c= 0,5)

6.3.3 Besluit

Uit de proeven blijkt duidelijk dat slak 1 zeer slechte resultaten geeft op het vlak van sterkte-ontwikkeling in vergelijking met slak 2. Bovendien zijn de druksterktes van de zelfgemaakte slakkenmortels op basis van slak 2 lager dan de waarden uit de literatuur (archief CBR; Purdon, 1934, 1940). Purdon bekwam na 28 dagen een druksterkte gelijk aan 37 à 40 N/mm² voor NaOH geactiveerde slakkenmortels (Purdon, 1934, 1940). Er moet wel rekening gehouden worden met het feit dat in dit onderzoek met een hogere w/s verhouding werd gewerkt. Dit heeft zoals aangetoond een aanzienlijk negatief effect op de druksterkte-ontwikkeling. Resultaten uit andere onderzoeken bevestigen dat de bekomen waarden in dit onderzoek realistisch zijn voor NaOH geactiveerde slakkenmortels en dat afhankelijk van het type slak de sterkte-ontwikkeling zeer sterk kan variëren (Shi et al, 2006). Dit werd ook in dit onderzoek vastgesteld.

Afhankelijk van het type slak blijken sommige activators effectiever dan andere. Bij slak 1 werd met natriumsulfaat (+ Ca(OH)₂) een veel grotere druksterkte bekomen dan met andere activatoren terwijl de druksterkte bij het gebruik van slak 2 ongeveer gelijk was aan dat van andere activatoren. Vaak zijn de tendensen bij de buigtreksterkte en druksterkte sterk verschillend.

6.4 Sterkte-ontwikkeling van de betonproefstukken

Van elk van de twee betonmengsels werden 3 kubussen met zijde 150 mm gebruikt om op 28 dagen de druksterkte te bepalen. De afmetingen van de kubussen werden bepaald op 0,01 mm nauwkeurig door 3 verschillende metingen. Bij het bepalen van de druksterkte wordt een omzettingfactor in rekening gebracht worden om de druksterkte van de kubus met zijde 150 mm ($f_{ccub150}$) om te rekenen naar de druksterkte van een kubus met zijde 200 mm ($f_{ccub200}$). Dit gebeurt volgens de Belgische norm NBN B15-220:

$$f_{ccub150} = \frac{F}{A_c} \quad (7)$$

$$\frac{f_{ccub150}}{f_{ccub200}} = 1,05 \quad (8)$$

Met:

$f_{ccub150}$: druksterkte van een kubus met zijde 150mm [N/mm²]

$f_{ccub200}$: druksterkte van een kubus met zijde 200mm [N/mm²]

F : Maximale belasting bij bezwijken [N]

A_c : doorsnede [mm²]

Het is duidelijk dat de resultaten van de proefstukken uit alkali-geactiveerd cement zeer slecht zijn (Tabel 27). De lage sterkte van de mortels die vervaardigd werden met slak 1 (zie sectie 6.3.2) en het feit dat de NaOH concentratie slechts 0,6 bedroeg, verklaren deze zeer lage sterkte. Resultaten van verdere proeven op deze monsters moeten dus met de nodige omzichtigheid behandeld worden.

Tabel 27: Druksterkte resultaten van de beproefde kubussen (gemiddelde waarden, standaarddeviatie)

type	$f_{ccub150}$ [N/mm ²]	$f_{ccub200}$ [N/mm ²]
BP	60,2 (0,7)	57,4 (0,7)
BA	8,2 (0,3)	7,8 (0,3)

6.5 Isotherme calorimetrie van cementpasta's

6.5.1 Methode

De hydratatiewarmte van verschillende cementpasta's werd bepaald met de TAM AIR calorimeter (TA instruments). Dit apparaat meet de ogenblikkelijke warmteproductie van de cementpasta's. De cementpasta's worden manueel in speciaal hiervoor voorziene ampullen gemengd, afgedekt en in de calorimeter geplaatst. Het mengen gebeurt buiten de calorimeter, waardoor de eerste hydratatiepiek niet volledig opgemeten wordt. Daar deze piek slechts een paar procenten uitmaakt van de totale cumulatieve warmteproductie, wordt deze bij verdere analyses niet meer beschouwd (De Schutter, 1999). Bij bepaalde cementpasta's werd watervrij natriumhydroxide toegevoegd. De waterloze natriumhydroxide werd vermengd met het mengwater in de ampullen. Hierbij komt oplossingswarmte vrij die de metingen beïnvloedt. Daar deze warmteproductie optreedt tijdens het oplossen van de NaOH heeft deze enkel invloed op de initiële piek, en niet op het verder verloop van de ogenblikkelijke warmteproductie.

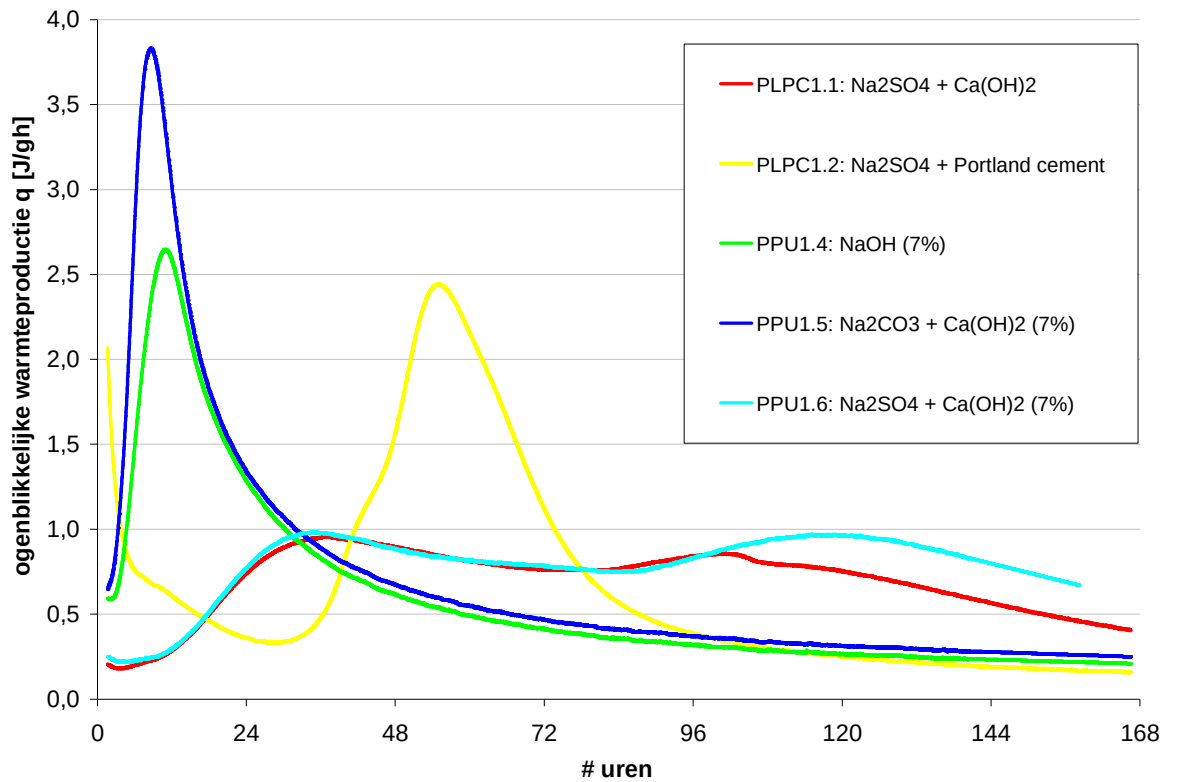
Elk van de 8 kanalen van de TAM AIR bestaat uit twee delen. Het ene deel bevat het proefmonster, het ander deel een inert referentiemonster uit kwarts zand. Onder elk monster zit een sensor, die de ogenblikkelijke hydratatiewarmte opmeet en omzet in een spanning. De ogenblikkelijke warmteproductie van het monster wordt vergeleken met het referentiemonster. Hierdoor kunnen zeer nauwkeurige metingen verricht worden. Alle ruis, die niet afkomstig is van de het te onderzoeken monster, kan zo gemakkelijk uit de resultaten gefilterd worden. De warmteproductie werd 7 dagen gemeten. De metingen vonden plaats bij 20°C. Voor iedere cementpastasamenstelling werd de meting 2 maal uitgevoerd.

De resultaten van de meting worden uitgedrukt in mV en worden na kalibratie van de TAM AIR omgezet in mJ/s. Deze waarden kunnen ook uitgedrukt worden ten opzichte van de hoeveelheid bindmiddel die werd gebruikt in de cementpasta's [J/gh]. Hieruit kan door integratie over de tijd gemakkelijk de cumulatieve warmteproductie Q bepaald worden [J/g].

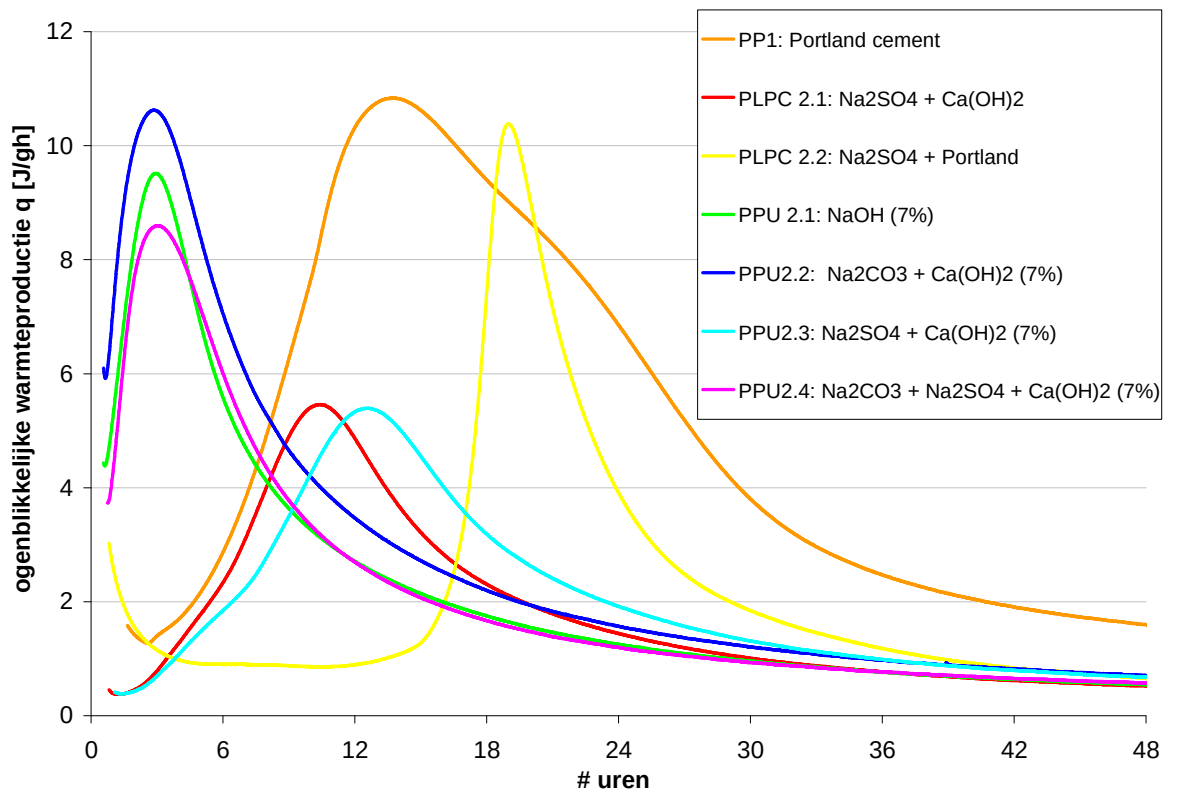
6.5.2 Resultaten en discussie

Figuren 48 en 49 tonen de ogenblikkelijke warmteproductie van verschillende cementsamenstellingen (gelijkaardig aan de samenstellingen, teruggevonden in de artikels van Purdon, of het archief van SOFINA). Figuren 50 en 51 geven de cumulatieve warmteproductie van deze cementpasta's. De pasta's PS1 en PS2 zijn niet in de figuren weergegeven daar deze na de eerste piek geen hydratatiwarmte meer vrijgaven. In verband met de hydratatie van de slakken is het is niet relevant om de absolute hoogtes van de pieken of de cumulatieve warmteproductie van cementpasta's te vergelijken als deze cementpasta's gebruik maken van verschillende activatoren of cementtypes. De relatieve vormen kunnen wel vergeleken worden. De formatie van verschillende reactieproducten leidt namelijk tot verschillende reactie enthalpiën (Gruskovnjak et al, 2006).

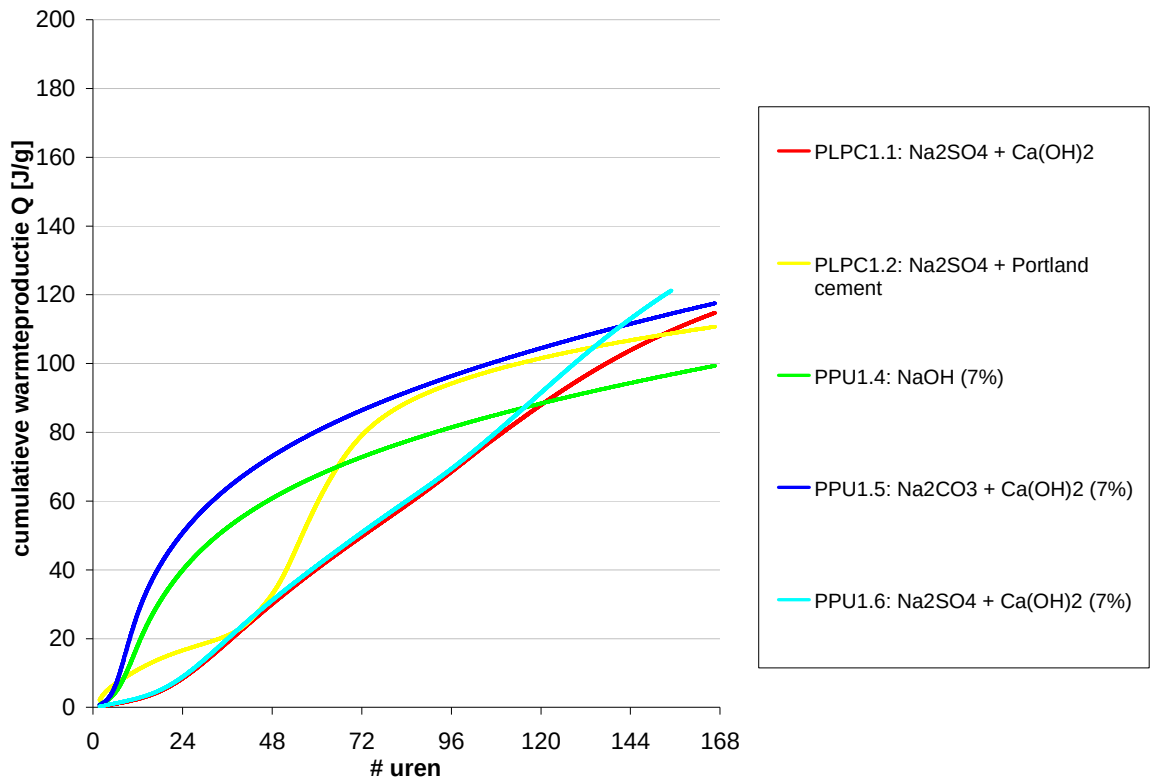
Afhankelijk van de gebruikte activatoren en het type slak hebben de curves een zeer verschillend verloop. De cementpasta's op basis van slak 1 hebben veel lagere pieken dan de cementpasta's op basis van slak 2 (3 à 5 keer lager). De hydratatie verloopt veel trager bij slak 1 als slak 2. Bij de cementpasta met Purdocement 2 (PLPC1.2 en PLPC2.2) treedt de 2^{de} hydratatiepiek bij slak 1 en slak 2 op na respectievelijk 60h en 20h. De pieken in de curves van de systemen met NaOH en Na₂CO₃ treden op hetzelfde moment op bij het gebruik van een bepaald type slak. De cumulatieve warmteproductie van Na₂CO₃ is na 7 dagen bij beide types slak ongeveer 20% hoger dan deze van NaOH. Het gebruik van Na₂SO₄ vertraagt het hydratatieproces en de pieken zijn duidelijk lager dan bij de systemen met Na₂CO₃ of NaOH. Het verloop van de ogenblikkelijke warmteproductie bij de cementpasta's op basis van Na₂SO₄ + Ca(OH)₂ (PLPC1.1 en PLPC2.1) is zeer verschillend bij het gebruik van verschillende types slakken. Bij slak 1 zijn in de curve twee piekwaarden waarneembaar. Bij slak 2 is er 1 piek waarneembaar. Het is moeilijk om een verklaring te geven aan deze 2 piek-waarden. In de literatuur worden nergens gelijkaardige verlopen beschreven. Bij het verloop van de cumulatieve warmteproductie is er een groot verschil merkbaar tussen de twee gebruikte slakken. Bij slak 2 ligt de curve duidelijk lager dan bij de systemen met Na₂CO₃ of NaOH. Bij gebruik van slak 1 is de cumulatieve warmteproductie van PPU1.6 na 6 dagen echter gestegen boven de cumulatieve warmteproductie van alle andere systemen. Dit is een mogelijke verklaring voor het feit dat de cementmortelprisma's met Na₂SO₄ een veel grotere sterkte ontwikkelen dan deze op basis van NaOH of Na₂CO₃ (Figuur 44).



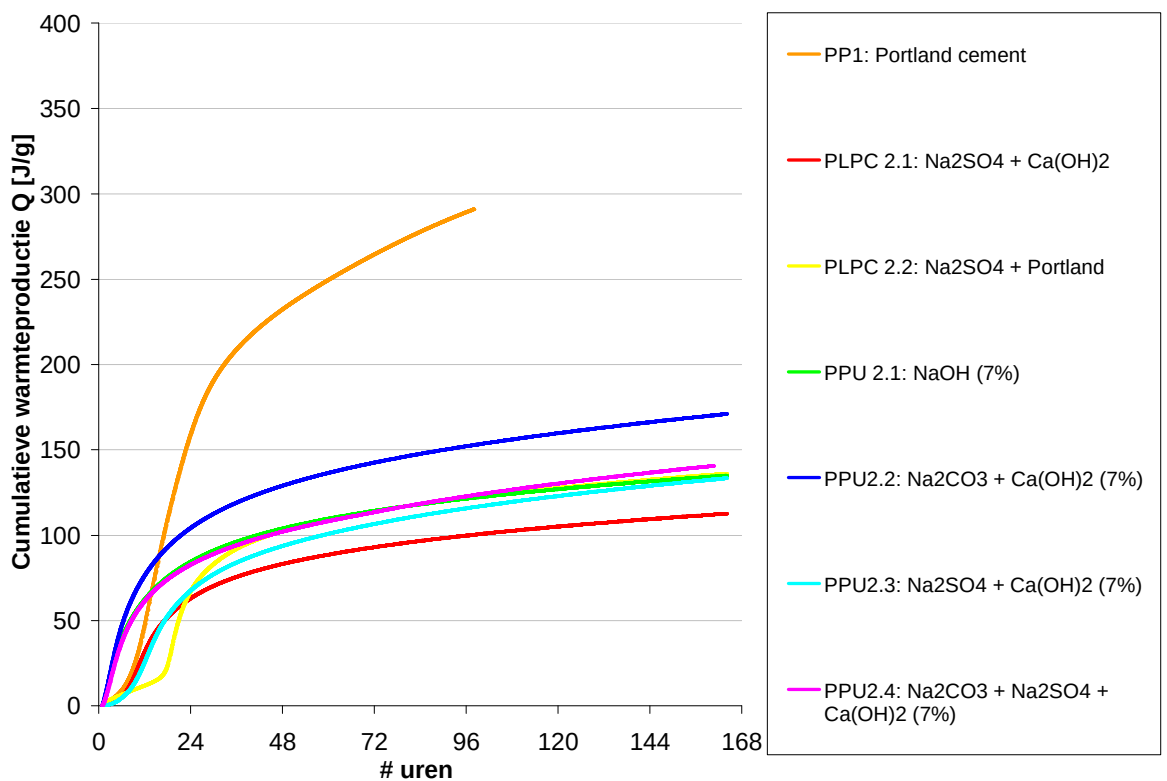
Figuur 48: Isotherme ogenblikkelijke warmteproductie per gram slak (20°C) van verschillende cementpasta's, met w/s=0,5, waarbij gebruik gemaakt wordt van slak 1



Figuur 49: Isotherme ogenblikkelijke warmteproductie per gram slak (20°C) van verschillende cementpasta's, met w/s=0,5 of w/c=0,5 (Portland cement), waarbij gebruik gemaakt wordt van slak 2 of puur Portland cement



Figuur 50: Isotherme cumulatieve warmteproductie per gram slak (20°C) van verschillende cementpasta's, met w/s=0,5, waarbij gebruik gemaakt wordt van slak 1

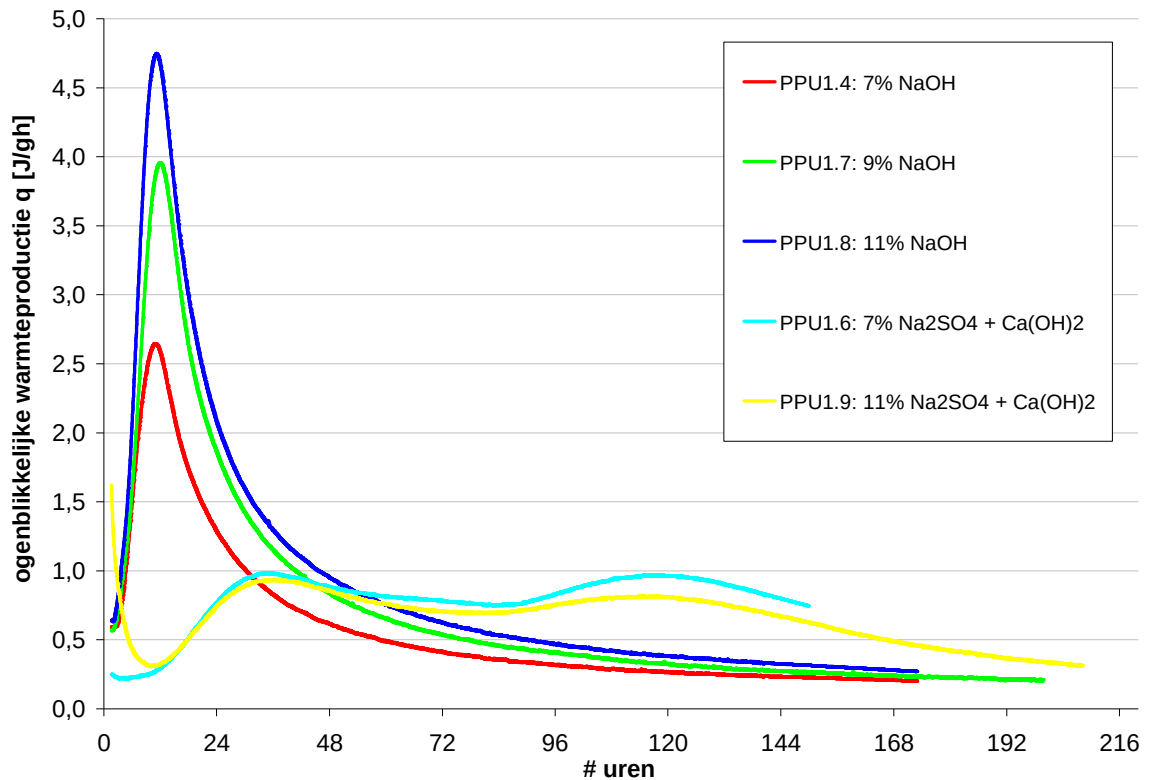


Figuur 51: Isotherme cumulatieve warmteproductie per gram slak (20°C) van verschillende cementpasta's, met w/s=0,5, waarbij gebruik gemaakt wordt van slak 2

De 2^{de} piek in de curves van de ogenblikkelijke warmteproductie zijn van dezelfde grootteorde voor zowel de systemen met Portland cement als bij de alkali-geactiveerde slakkencementpasta's op basis van slak 2 waarbij gebruik gemaakt wordt van natriumcarbonaat en calciumhydroxide. De piek bij Portland cement (PP1) is echter veel breder en de cumulatieve warmteproductie is na 4 dagen meer dan dubbel zo groot als bij de systemen op basis van slak 2. Portlandcement mag dan een meer dan dubbel zo grote cumulatieve warmteproductie hebben als de alkali-geactiveerde slakkencementpasta's, de mortels op basis van Portlandcement zijn ook meer als dubbel zo sterk. Toch kunnen beiden niet worden vergeleken, aangezien hydratatiwarmte geen of weinig verband houdt met de sterkte-ontwikkeling van pasta's met verschillende cementsamenstellingen. Doordat de sterkteontwikkeling van beide cementtypes zo verschillend is, is het ook niet mogelijk om op basis van de resultaten van de isotherme calorimetrie uit dit onderzoek te stellen dat pasta's met alkali-geactiveerd slakkencement een lagere cumulatieve warmteproductie bezitten als pasta's met Portland cement.

Invloed van de concentratie activator

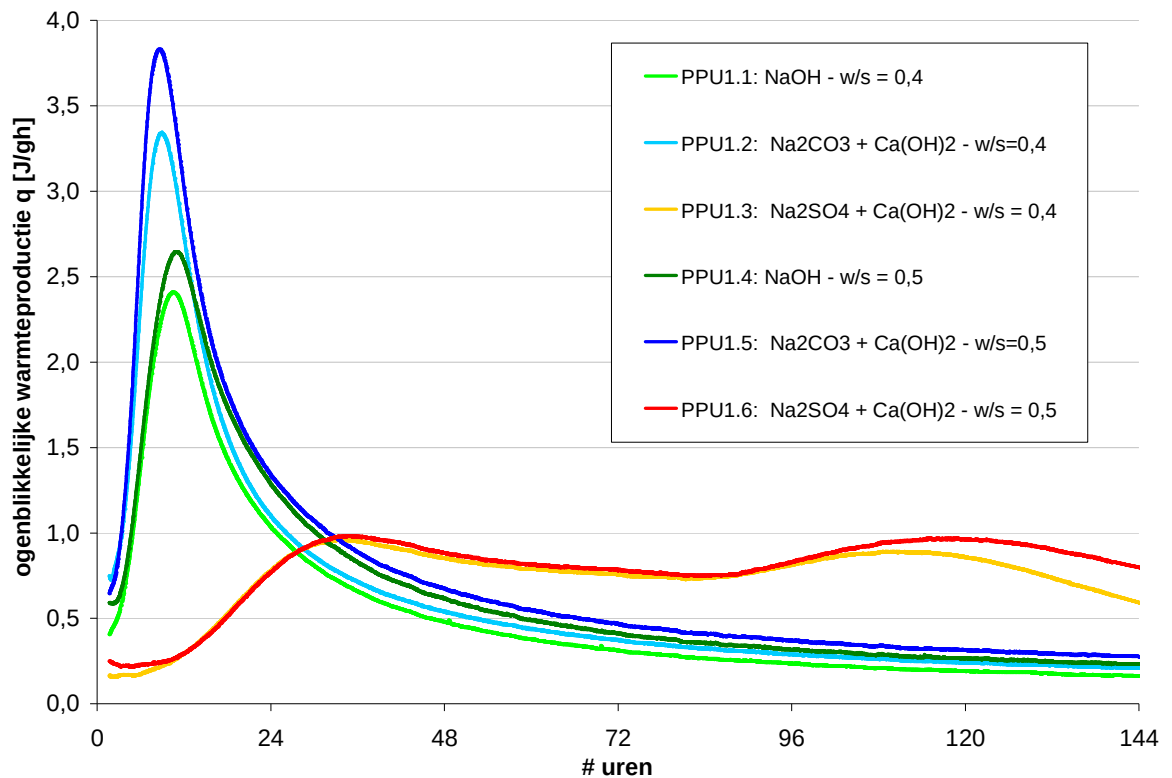
Door variatie van de gebruikte hoeveelheid natriumhydroxide, natriumsulfaat en calciumhydroxide kan de invloed van de concentratie activator op de hydratatiwarmte geanalyseerd worden. Hieruit blijkt dat bij toename van de concentratie, de ogenblikkelijke warmteproductie aanzienlijk stijgt bij gebruik van natriumhydroxide als activator (Figuur 52). De toename tussen 7% en 9% is wel duidelijk groter dan deze tussen 9% en 11%. Als de resultaten van slakkencementpasta's waarbij natriumsulfaat en calciumhydroxide gebruikt wordt worden geanalyseerd, blijkt dat bij toename van het percentage activator de hydratatiwarmte lichtjes daalt. Deze daling is niet zeer groot maar ook bij de herhalingen van de metingen opgemerkt. In de literatuur is terug te vinden dat natriumsulfaat vaak wordt gebruikt als endotherm agent, waardoor het warmte absorbeert van de hydratatiereactie van de slak (You et al, 2006). Dit is een mogelijke verklaring voor de lagere warmte bij een toename van de hoeveelheid natriumsulfaat in de slakkencementpasta.



Figuur 52: Invloed van de concentratie activator op de isotherme ogenblikkelijke warmteproductie (per g slak) (20°C) van verschillende cementpasta's, met w/s =0,5, waarbij gebruik gemaakt wordt van slak 1

Invloed van de verhouding w/s

Door een toename van de verhouding w/s blijken de pieken in de ogenblikkelijke warmteproductie (per gram slak) toe te nemen (Figuur 53). Doordat er meer water in het mengsel aanwezig is, kunnen de slakdeeltjes gemakkelijker hydrateren en kan de activator zich beter verspreiden over het mengsel. Door de lage waarden van de ogenblikkelijke warmteproductie bij slakkencementpasta's met natriumsulfaat is deze evolutie niet zo duidelijk zichtbaar als bij de andere onderzochte cementpastasamenstellingen. Wel is het verschil bij de tweede piek meer uitgesproken dan bij de eerste piek. Er dient ook opgemerkt dat, doordat de concentratie gelijk blijft bij toevoeging van meer water, de hoeveelheid activator in de ampullen toeneemt. Dit zal ook een invloed hebben op de warmteproductie.



Figuur 53: Invloed van de verhouding w/s op de isotherme ogenblikkelijke warmteproductie (per g slak) (20°C) van verschillende cementpasta's, met w/s = 0,5, waarbij gebruik gemaakt wordt van slak 1

6.5.3 Besluit

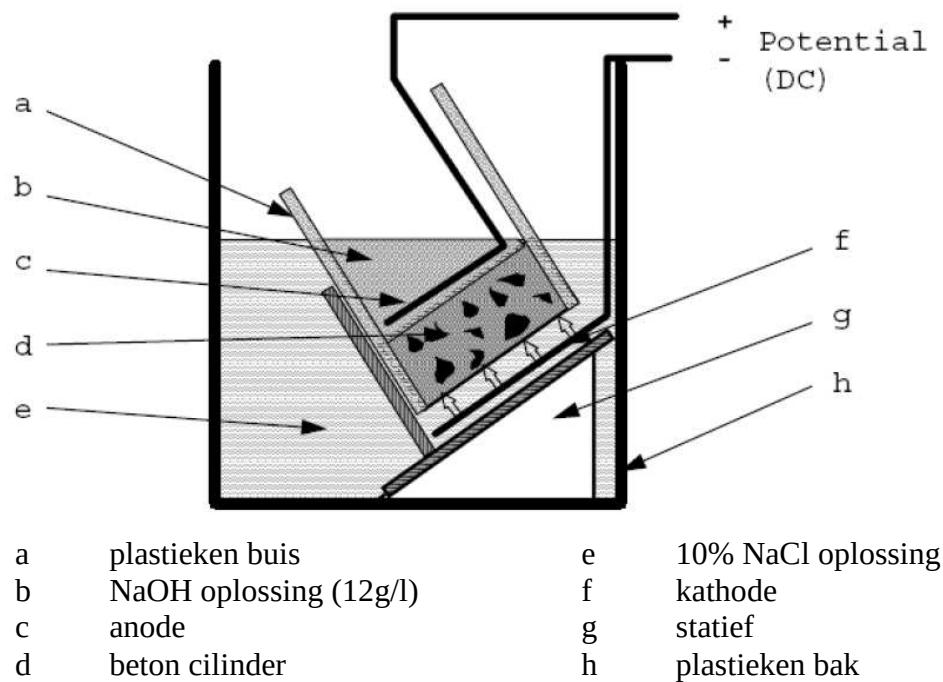
Uit de resultaten van de isotherme calorimetrie, de druk-en treksterkteproeven op de mortels en de drukproeven op het beton blijkt duidelijk dat slak 1 veel minder reactief is dan slak 2. Er zijn verschillende mogelijke verklaringen voor deze grote afwijking. In slak 1 werden kleine harde samenklittende slakdeeltjes opgemerkt, wat er op kan wijzen dat deze slakken niet perfect bewaard zijn en dus een deel van hun reactiviteit hebben verloren. Naast de **bewaringswijze** heeft de **fijnheid** van de gebruikte hoogovenslak ook een aanzienlijke invloed op de sterkte-ontwikkeling van alkali-geactiveerd slakkencement. Bij toenemende Blaine fijnheid van de gebruikte slak stijgt de sterkte van de slakkencementmortel. Dit verschil is meest significant op jonge leeftijd (1 tot 28 dagen) maar verdwijnt grotendeels op hogere leeftijd. (Shi et al, 2006, Purdon, 1940). Slak 1 heeft een lagere Blaine fijnheid als slak 2 (Tabel 18) (zie sectie 6.2). Volgens Shi et al (2006) verhoogt een toename van het gehalte CaO en Al_2O_3 in de slakken, de sterkte van de slakkencementmortels. Slak 1 heeft een vergelijkbaar CaO -gehalte maar wel een aanzienlijk lager **Al_2O_3 -gehalte** (Tabel 18), wat dus ook een mogelijke verklaring kan zijn.

6.6 Versnelde chlorideproef op betonmonsters

6.6.1 Methode

Zoals beschreven in sectie 6.2.6 werden betonkubussen gemaakt met een zijde van 150 mm. Deze proefstukken werden bewaard bij een temperatuur van $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ en een relatieve vochtigheid hoger dan 95% tot bij het testen (na 6,5 weken). Een week voordat de proeven werden uitgevoerd, werd een kern (h 150 mm; $\varnothing$ 100 mm) geboord uit de betonkubus en in 3 gelijke delen verzaagd.

Met behulp van een CTH proef wordt de weerstand van het beton tegen chloride indringing bepaald. Er worden per betonmengeling telkens 3 proefstukken tegelijk beproefd. De proef neemt drie dagen in beslag en kent het volgende verloop. Op de eerste dag worden de proefstukken vacuüm verzadigd met een $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oplossing (4 g/l) waarna ze 18h rusten in deze oplossing. De volgende dag worden de proefstukken uit de oplossing gehaald en in blauwe plasticen buizen geplaatst (Figuur 54). Rondom deze buizen zijn ringen die aangespannen worden en er voor zorgen dat de plasticen buizen zeer goed aansluiten met de betonnen proefstukken, zodat geen transport mogelijk is langs de rand van de buis. In de bak wordt een 10% NaCl oplossing gegoten. De proefstukken worden op het statief geplaatst en elk gevuld met 300 ml NaOH oplossing (12 g/l). De begintemperatuur van de oplossing in de bak wordt opgemeten voor en na de proef. De aangelegde spanning en de testduur worden bepaald volgens de standaard NT Build 492 (1999). De testduur was bij de gebruikte proefstukken gelijk aan 24h. De elektrische potentiaal die over het proefstuk wordt aangebracht, zorgt ervoor dat de chloride ionen gedwongen worden te migreren van buiten het proefstuk naar binnen. Nadien worden de proefstukken gespleten en worden beide helften met zilvernitraat besproeid. Na ongeveer 15 minuten wordt de diepte van de chloride indringing (tot op 1 mm nauwkeurig en om de cm) bepaald met behulp van een meetlat.



Figuur 54: Opstelling van de chloride indringingstest (Gruyaert, 2011)

Nadien kan de chloride migratie coëfficiënt bepaald worden met behulp van volgende formule:

$$D_{nssm} = \frac{RT}{zFE} \left(\frac{x_d - \alpha \sqrt{x_d}}{t} \right) \text{ met } E = \frac{U-2}{L} \text{ en } \alpha = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE} \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right)} \quad (9)$$

D_{nssm}	non-steady-state migratie coëfficiënt [m ² /s]
z	absolute waarde van de ion valentie
F	Faraday constante [9.648 x 10 ⁴ J/(V·mol)];
U	absolute waarde van de toegepaste spanning [V]
R	gasconstante [8,314 J/(K·mol)];
T	gemiddelde waarde van de begin en eind temperatuur in de bak [K];
L	dikte van het proefstuk [m]
x_d	gemiddelde waarde van de penetratiediepte [m]
t	duurtijd van de test [s]
c_d	chloride concentratie waarbij het kleur verandert [N]
c_0	chloride concentratie in de NaCl oplossing [~2N]

Voor gewoon Portland cement verandert de kleur bij een vrije chloride concentratie, gelijk aan 0,07 N (NT Build, 492). Voor gewoon Portland cement kan de chloride migratie berekend worden volgens de vereenvoudigde formule (10). Daar geen andere waarden gekend zijn voor c_d wordt gebruik gemaakt van dezelfde formule voor het bepalen van de migratie coëfficiënt van alkali geactiveerd slakkenbeton

$$D_{nssm} = \frac{0,239(273 + T)L}{(U - 2)t} \left(x_d - 0,0238 \sqrt{\frac{(273 + T)Lx_d}{U - 2}} \right) \quad (10)$$

D_{nssm}	non-steady-state migratie coefficient [$\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$]
U	absolute waarde van de toegepaste spanning [V]
T	gemiddelde waarde van de begin en eind temperatuur in de bak [$^{\circ}\text{C}$];
L	dikte van het proefstuk [mm]
x_d	gemiddelde waarde van de penetratie diepte [mm]
t	duurtijd van de test [uur]

6.6.2 Resultaten en discussie

Door de slechte kwaliteit van beton BA konden 2 van de 9 cilinders niet worden getest omdat het niet mogelijk was een waterdichte aansluiting te verzekeren tussen de blauwe huls en het beton.

De resultaten zijn weergegeven in Tabel 28. Voor het beton BA wordt een onderscheid gemaakt tussen de cilinders (h cilinder = ~50 mm) die afkomstig zijn van de middenzone van de kern (h kern = 150 mm), en de twee cilinders per kern die afkomstig zijn van de buitenzijde van de kern omdat de migratiecoëfficiënt aanzienlijk verschilt tussen deze twee kernen. Ondanks de slechte betonkwaliteit blijkt het beton op basis van alkali-geactiveerd slakkencement een veel betere weerstand te hebben tegen chloride indringing dan het beton uit Portland cement. Dit komt overeen met de bevindingen in de literatuur (zie 3.5.2). Het beton, waarbij een bekistingsvlak wordt blootgesteld aan de chloriden biedt bij beton BA minder weerstand tegen chloride indringing dan het beton binnenin de kern (tussenvlak). Bij Portland cement bleek er geen verschil te zitten op deze waarden. Figuren 55 en 56 geven een beeld van de chloride indringing bij Portland cement en alkali-geactiveerd slakkencement voor kernen afkomstig uit de buitenzone.

Tabel 28: Non – steady-state migratie coëfficiënten van beton BA en BP (n = # opgemeten cilinderhelften). De standaarddeviatie staat tussen haken

	n	D_{nssm} [$\times 10^{-12}$ m²/s]
BP	18	9,4 (1,1)
BA (bekistingsvlak)	10	1,8 (0,9)
BA (tussenvlak)	4	0,18 (0,4)



Figuur 55: Chloride-indringing na CTH proef bij Portland cementbeton BP



Figuur 56: Chloride-indringing na CTH proef bij alkali-geactiveerd slakkenbeton BA (kern afkomstig uit de buitenzone)

6.7 Versnelde carbonatatietoef op betonmonsters

6.7.1 Methode

Betonkubussen met een zijde van 100mm werden aangemaakt zoals beschreven in sectie 6.2.6. Deze proefstukken werden bewaard bij een temperatuur van $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ en een relatieve vochtigheid hoger dan 95%. Na 28 dagen bewaring werden de kubussen aan 5 zijden gecoat zodat 1-dimensionale indringing werd bekomen. Per soort beton werden 3 kubussen blootgesteld aan een atmosfeer die 10 vol% CO_2 bevat bij 20°C en 60% relatieve vochtigheid. Van iedere samenstelling werd ook een kubus bewaard bij 20°C en een relatieve vochtigheid, hoger dan 95%. Door problemen met de CO_2 kast werd de carbonatatiediepte enkel gemeten na 2 en 3 weken. Dit gebeurde door een dunne schijf van de kubussen te zagen en deze met fenolftaleïne te besproeien. Bij de gecarbonateerde (lage pH) zones blijft fenolftaleïne kleurloos. In de niet-gecarbonateerde zones krijgt fenolftaleïne een paarse kleur. Het carbonatatiefrent werd vervolgens afgetekend en om de centimeter opgemeten.

De carbonatatiediepte kan uitgedrukt worden in functie van de blootstellingtijd met behulp van formule (11). Hieruit kan de carbonatatiecoëfficiënt A bepaald worden (Audenaert, 2006, geciteerd in Gruyaert, 2011).

$$x = x_0 + A \cdot \sqrt{t} \quad (11)$$

Met:

t : Tijd in dagen

x : Carbonatatiediepte

De carbonatatiecoëfficiënt is afhankelijk van het vol% CO_2 in de lucht. Aangezien de concentratie in gewone lucht (0,03% à 0,3% tot uitzonderlijk 1%) veel lager ligt dan deze bij de versnelde carbonatatietoef (10%) kan de carbonatatiecoëfficiënt aangepast worden met formule (12). (Audenaert, 2006, geciteerd in Gruyaert, 2011)

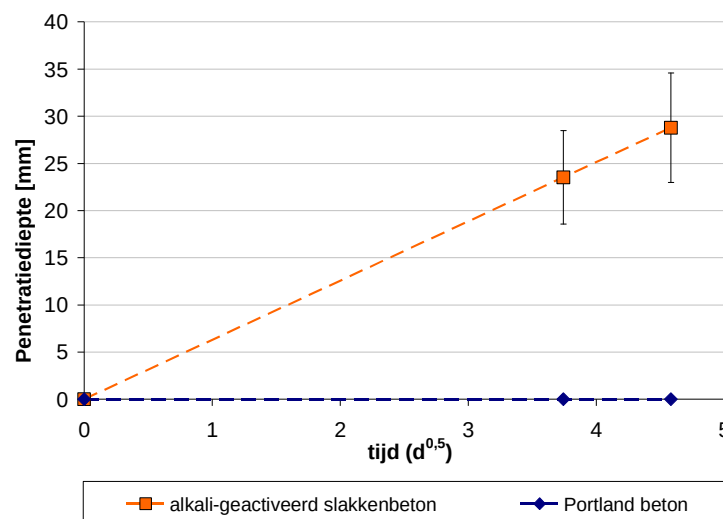
$$\frac{x_{\text{versneld}}}{x_{\text{omgeving}}} = \frac{A_{\text{versneld}}}{A_{\text{omgeving}}} = \sqrt{\frac{C_{\text{versneld}}}{C_{\text{omgeving}}}} \quad (12)$$

Met:

C_{omgeving}	Vol% CO ₂ in gewone lucht [%]
C_{versneld}	Vol% CO ₂ bij de versnelde carbonatatieproef (10 %)
A_{versneld}	Versnelde carbonatatiecoëfficiënt [mm/d ^{0,5}]
A_{omgeving}	Carbonatatiecoëfficiënt in gewone lucht [mm/d ^{0,5}]
x_{versneld}	Carbonatatie diepte bij een versnelde carbonatatieproef [mm]
x_{omgeving}	Carbonatatie diepte in gewone lucht [mm]

6.7.2 Resultaten en discussie

Figuur 57 toont de evolutie van de opgemeten carbonatatie dieptes in functie van de blootstellingduur. Hieruit blijkt dat beton met gewoon Portland cement gedurende de 3 weken nog niet gecarbonateerd is. Het alkali-geactiveerd slakkenbeton vertoont daarentegen al een grote carbonatatie diepte na 2 en 3 weken. Het beton was nog niet gecarbonateerd, 28 dagen na het bekisten en bewaren in >95% RV. Tijdens de carbonatatieproef, werd opgemerkt dat de referentiemortels lichtjes carbonateerden en na 3 weken een carbonatatie diepte hadden, gelijk aan $2,7 \pm 1,1$ mm. Dit is waarschijnlijk carbonatatie die optrad tijdens de dagen dat de proefstuk gecoat werden. In die periode lagen de proefstukken in normale atmosferische omstandigheden en kon carbonatatie gemakkelijker optreden dan bij >95%RV.



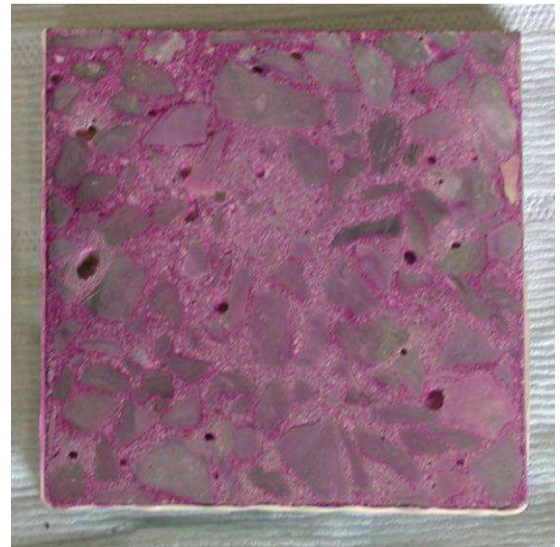
Figuur 57: De evolutie van de carbonatatie diepte, in functie van de blootstellingsduur voor alkali-geactiveerd slakkenbeton en Portland cementbeton, blootgesteld aan een omgeving, die 10 vol% CO₂ bevat

Het alkali-geactiveerd slakkenbeton heeft een carbonatatiecoëfficiënt A , gelijk aan $6,28 \text{ mm/d}^{0,5}$. De waarden van de carbonatatiecoëfficiënt kunnen worden vergeleken met

waarden die werden bereikt bij andere proeven, uitgevoerd in het labo Magnel voor Betononderzoek. Bij betonmonsters, gemaakt met 25% Portland cement en 85% hoogovenslak werd een carbonatatiecoëfficiënt $A \sim 3,2 \text{ mm/d}^{0,5}$ bekomen (Gruyaert, 2011). Hieruit blijkt dat de carbonatatiecoëfficiënt bijna dubbel zo hoog is voor het alkali-geactiveerd slakkenbeton ($A = 6,28 \text{ mm/d}^{0,5}$), onderzocht in dit onderzoek. Deze grote verschillen kunnen verklaard worden door het gebruik van een grotere hoeveelheid slakken, welke resulteert in een grotere carbonatatediepte (Gruyaert, 2011, Shi et al, 2006). Het gebruik van hoogovenslak, verhoogt de gas permeabiliteit waardoor CO_2 gemakkelijker in het beton kan dringen (Gruyaert, 2011). Ook moet rekening gehouden worden met de slechte kwaliteit van het beton die een invloed zal hebben op de carbonatatediepte. Figuren 58 en 59 tonen het verschil in carbonatatediepte tussen beton op basis van alkali-geactiveerd cement, en beton op basis van Portland cement.



Figuur 58: Gecarbonateerde zone, na 3 weken blootstelling van alkali-geactiveerd slakkenbeton aan een omgeving met 10 vol.% CO_2



Figuur 59: Gecarbonateerde zone, na 3 weken blootstelling van Portland cementbeton aan een omgeving met 10 vol.% CO_2

Met formule (12) kan de carbonatatediepte geschat worden voor beton, onderhevig aan normale atmosferische condities (0,03% à 0,3% CO_2). Tabel 29 geeft de geschatte carbonatatedieptes voor beton na 1 en 55 jaar. De bekomen carbonatatedieptes zijn zeer hoog. Er dient wel vermeld te worden, dat de proefstukken direct na 28 dagen werden blootgesteld aan een atmosfeer met 10% CO_2 . Gruyaert (2011) vond dat versnelde carbonatieproeven op 1 maand oud beton, de carbonatatediepte aanzienlijk vergroot in vergelijking met testen op beton, ouder dan 3 maanden. Dit kan de waarden van de geschatte carbonatatediepte dus aanzienlijk beïnvloeden

De bekomen waarden kunnen vergeleken worden met de bekomen carbonatatiedieptes van de kernen uit het ~55 jaar oud beton van ‘Les ateliers Delle’ in Ukkel (zie sectie 5.4). De samenstelling van het onderzochte beton is wel verschillend van het Purdocement. In ‘Les ateliers Delle’ was de carbonatatiediepte overal groter als 46mm maar op veel plaatsen was de kern doorgecarbonateerd ($x > 60$ mm) en was de carbonatatiediepte niet meer meetbaar. Het vol% CO₂, in de lucht van de ruimte in ‘Les ateliers Delle’ waar de monsters genomen zijn is niet gekend. De bekomen carbonatatiedieptes in ‘Les ateliers Delle’ liggen wel binnen het interval [x_{55} jaar, 0,03% ; x_{55} jaar, 0,3%]

Tabel 29: Schatting van de carbonatatiediepte (in mm) voor alkali-geactiveerd slakkenbeton en Portland cement beton, na 1 en 55 jaar blootstelling aan een omgeving met 0,03% of 0,3% CO₂

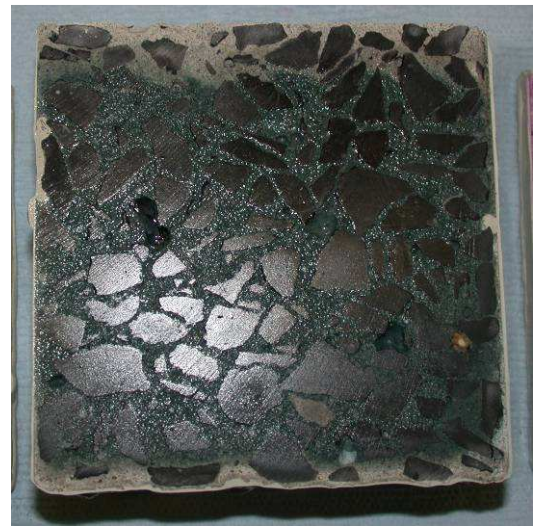
	BA	BP
X ₁ jaar, 0,03%	6,6	0
X ₅₅ jaar, 0,03%	46,5	0
X ₁ jaar, 0,3%	20,8	0
X ₅₅ jaar, 0,3%	146,9	0

Bij de monsters die werden bewaard bij 10 vol.% CO₂ wordt vastgesteld dat naast het carbonatatiefront ook het front van de bleek verkleurde zone veel meer verschuift dan bij monsters, bewaard onder normale atmosferische omstandigheden (Figuren 60 en 61). Dit is onlogisch daar zoals eerder vermeld, de verkleuring volgens de literatuur te maken heeft met de oxidatie van sulfides naar sulfaten en dus normaal niet zou beïnvloed worden door verhoogde concentraties CO₂ (zie sectie 6.3.2). Toch blijkt uit de resultaten dat dit niet het geval is. Ook werd opgemerkt dat bij alle monsters de carbonatatiediepte van het alkali-geactiveerd slakkenbeton ongeveer gelijk is aan de diepte van het front van de bleek verkleurde zone (Figuren 60 en 62). Deze vaststellingen geven de indruk dat beiden iets met mekaar te maken hebben. Een mogelijke verklaring is dat carbonatatie leidt tot verfijning van de poriënstructuur, waardoor CO₂ gemakkelijker in het beton kan dringen (Gruyaert, 2011) en dus mogelijk zuurstof ook gemakkelijker kan doordringen. Deze theorie stemt echter niet overeen met het feit dat het front van de bleek verkleurde zone meestal even diep of zelfs iets dieper ligt als het carbonatatiefront. Men zou vermoeden dat in dat geval, het front van de bleek verkleurde zone minder diep zou liggen. Het is ook mogelijk dat CO₂-indringing en de carbonatatiereactie het zuurstofgehalte in de poriënstructuur wijzigen, waardoor de sulfides kunnen oxideren en voor een kleuromslag

kunnen zorgen. Toch zijn dit enkel wilde veronderstellingen die enkel kunnen gestaafd worden door diepgaander onderzoek op dit onderwerp. Bij de proefstukken uit alkali-geactiveerd slakkenbeton bewaard bij >95% RV (Figuren 61 en 63) is de carbonatatie zeer gering en ligt het front van de blekere zone duidelijk verder dan het carbonatatiefront. Dit geeft de indruk dat beiden toch niets met mekaar zouden te maken hebben. Een echte verklaring kon niet gegeven worden voor het fenomeen. Verdere analyse van de chemische processen die optreden tijdens oxidatie of carbonatie van alkali-geactiveerd beton en hun invloed op mekaar en op de concentraties aan bepaalde stoffen in de poriën kan verduidelijking brengen op dit punt.



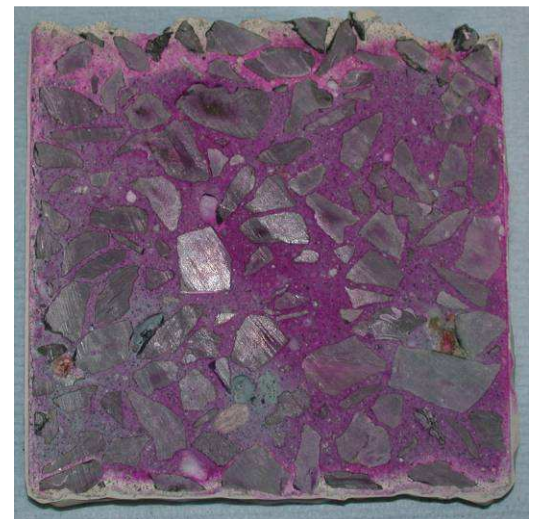
Figuur 60: Verbleekte zone na 2 weken blootstelling van alkali-geactiveerd slakkenbeton aan een omgeving met 10 vol.% CO₂



Figuur 61: Verbleekte zone na 7 weken blootstelling van alkali-geactiveerd slakkenbeton aan > 95% RV



Figuur 62: Gecarbonateerde zone na 2 weken blootstelling van alkali-geactiveerd slakkenbeton aan een omgeving met 10 vol.% CO₂



Figuur 63: Gecarbonateerde zone na 7 weken blootstelling van alkali-geactiveerd slakkenbeton aan >95% RV

Hoofdstuk 7: Algemeen besluit

Het doel van deze masterthesis was informatie te verzamelen over Arthur Oscar Purdon en het door hem ontwikkelde alkali-geactiveerd slakkencement ‘Purdocement’. Door de huidige toestand van gebouwen die met dit cement gemaakt werden te onderzoeken, kon een inzicht verkregen worden in het duurzaamheidsgedrag van dit cementtype.

Door onderzoek in verschillende Belgische instellingen, werd veel informatie teruggevonden over de geschiedenis van het Purdocement. In het archief van SOFINA werd voornamelijk bedrijfseconomische informatie teruggevonden over de financiële situatie van ‘Le Purdociment’. Tevens werden in dit archief jaarverslagen van ‘Le Purdociment’ teruggevonden waarin verschillende mogelijke samenstellingen worden vermeld van het Purdocement. Het is niet duidelijk in hoeverre deze voldoende correct zijn. Noch het archief van ‘Le Purdociment’, noch documenten afkomstig van de laboratoria van SOFINA werden teruggevonden. Het is zeer waarschijnlijk dat het archief van ‘Le Purdociment’ niet meer bestaat.

Purdocement is een alkali-geactiveerd slakkencement, geactiveerd met natriumsulfaat, in combinatie met calciumhydroxide of Portland cement (formule C en formule P). Er werden 2 types Purdocement op de markt gebracht: Purdocement type ‘hoge weerstand’ en Purdocement ‘normaal’. Het verschil tussen Purdocement ‘hoge weerstand’ en Purdocement ‘normaal’ is een hogere maalfijnheid, maar het is ook mogelijk dat verschillende formules werden gebruikt voor deze twee types cement. De samenstelling van de cementtypes is onzeker, maar er wordt wel vermoed dat formule C gebruikt werd voor het Purdocement type ‘hoge weerstand’.

In het archief van CBR en in andere documenten uit de jaren ‘50 werd zeer veel informatie teruggevonden over het gedrag van het Purdocement. Hieruit bleek dat mortels of beton op basis van Purdocement een zeer grote sterkte ontwikkelden in de eerste 24 uren en een lage permeabiliteit hadden. Beton, gemaakt met Purdocement kende wel problemen met grote krimp en uitbloeiingen op het betonoppervlak. Purdocementpasta’s had een hydratatiewarmte kleiner of gelijk aan die van gewoon Portland cement. Beton op basis van Purdocement type C vertoonde ook een zeer goede weerstand tegen zeewater en gesulfateerd water.

Er werden diverse documenten teruggevonden die handelden over problemen met het Purdocement in een bovengrondse parkeergarage 'Parking 58' in Brussel. Er werd betonerosie vastgesteld op de betonnen vloerplaten, vervaardigd met Purdocement, ten gevolge van rondrijdend verkeer in de parking. Deze problemen werden niet vastgesteld in betonelementen gemaakt met Portland cement. Er werd ook melding gemaakt van de slechte kwaliteit van het betonoppervlak in diverse andere betonelementen gemaakt met Purdocement. Vermoedelijk heeft het overvloedig gebruik van water of het overmatig trillen van het verse beton een negatievere invloed op beton, gemaakt met Purdocement als op gewoon Portland cementbeton.

Er werden nog verschillende constructies teruggevonden waarin Purdocement werd gebruikt. Door de vage beschrijvingen in de lijst, afkomstig van het interview uit 1985 met de weduwe van A. O. Purdon en het feit dat in de jaren '50 zeer weinig bouwgegevens werden bijgehouden over opgerichte gebouwen, was het moeilijk om te weten waar het Purdocement precies gebruikt werd in de gebouwen. Daardoor kon enkel aan de hand van chemische analyses bepaald worden als het aangetroffen beton in bepaalde gebouwen ook daadwerkelijk met Purdocement was gemaakt. Er werden betonmonsters uit 2 gebouwen ('Les ateliers Delle' in Ukkel en 'Parking 58' in Brussel) genomen. Chemische analyse, SEM (EDS), XRD en NMR studies bevestigden dat het gebruikte cement in deze gebouwen Purdocement was.

In 'Les ateliers Delle' werd aanzienlijke betonschade aangetroffen in het betonnen balkenrooster, ter hoogte van de plaats waar bloembakken/binnentuinen van het bovenliggende verdiep lek waren geslaan. Onderzoek op kernen die werden genomen uit de onbeschadigde zone, toonden aan dat het beton overal zeer diep gecarbonateerd was. Dit is een typisch probleem bij alkali-geactiveerd slakkenbeton. Daaruit kon besloten worden dat de schade aan het balkenrooster carbonatatatie geïnitieerde wapeningscorrosie was. In de chemische samenstellingen, bekomen met SEM(EDS), werden zeer hoge gehalten natrium en zwavel aangetroffen. Deze stoffen kunnen afkomstig zijn van de activator (Na_2SO_4) die werd gebruikt bij het Purdocement. Deze stoffen zijn waarschijnlijk opgeconcentreerd in de beschadigde zone.

De sterkte van zelfgemaakte cementmortelprisma's werd ook bepaald. Er werden twee verschillende types slak gebruikt. De druksterktes van cementmortels gemaakt met slak 2

waren veel hoger dan deze van vergelijkbare mortels op basis van slak 1. De mogelijke oorzaak hiervoor is de hogere Blaine fijnheid ($419\text{m}^2/\text{kg} > 395\text{m}^2/\text{kg}$) en het hoger Al_2O_3 gehalte ($12,25\% > 9,83\%$) van slak 2. De concentratie NaOH (uitgedrukt tov de hoeveelheid mengwater), die volgens Purdon, gelijk zou moeten zijn aan 6 - 8% werd niet teruggevonden. Enkel de buigtreksterkte vertoonde een optimum. De druksterkte steeg wel degressief bij toenemende concentraties NaOH. Van alle geteste samenstellingen alkali-geactiveerd slakkencement, had Purdocement type C de hoogste sterkte.

Isotherme calorimetrie bevestigde dat slak 1 een zeer lage hydraulische reactiviteit heeft. De vormen van de warmte-evolutiecurves vertoonden zeer verschillende vormen bij het gebruik van verschillende slakken en activatoren. Na 7 dagen hadden systemen met slak 2, in combinatie met $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ een veel lagere cumulatieve warmteproductie dan systemen, geactiveerd met $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2)$ of NaOH.

Er werden ook versnelde duurzaamheidstesten uitgevoerd op alkali-geactiveerd slakkenbeton ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$) en een referentiebeton uit Portland cement. Er dient vermeld dat het slakkenbeton door het gebruik van slak 1 een zeer lage druksterkte had in vergelijking met Portland cementbeton. CTH testen toonden dat alkali-geactiveerd slakkencement beton ondanks zijn slechte kwaliteit toch een veel betere weerstand bood tegen chloride indringing. Versnelde carbonatatieproeven bevestigden dat alkali-geactiveerd beton gevoeliger is voor carbonatatie.

Bijlagen

Bijlage A. Eigenschappen Purdocement (archief CBR)

Onderzoeksrapport 1 CBR 01/06/1956		Type 'Normaal'	Type 'Hoge weerstand'
Blaine specifiek oppervlak [cm ² /gr]		3565	3947
Cumulatieve warmteproductie [J/g] (niet duidelijk van welk type Purdocement)	1 dag	135	
	3 dagen	167 a 180	
	7 dagen	188 a 192	
	28 dagen	201 a 209	
Treksterkte [N/mm ²]	1 dag	2,26	2,46
	3 dagen	3,30	3,30
	7 dagen	3,42	3,80
	28 dagen	3,66	3,95
	3 maanden	3,60	4,20
	6 maanden	3,98	4,40
	1 jaar	4,06	4,40
Druksterkte [N/mm ²]	1 dag	20,5	27,0
	3 dagen	31,5	35,5
	7 dagen	37,0	42,0
	28 dagen	48,7	50,1
	3 maanden	52,2	57,5
	6 maanden	55,0	60,5
	1 jaar	59,0	64,0

Onderzoeksrapport 2 CBR 21/10/1954		Purdocement (type niet gekend)
Blaine specifiek oppervlak [cm ² /gr]		4230
Treksterkte [N/mm ²]	1 dag	1,93
	3 dagen	2,84
	7 dagen	3,33
	28 dagen	4,14
	3 maanden	4,70
	6 maanden	5,06
	1 jaar	5,25
Druksterkte [N/mm ²]	1 dag	23,8
	3 dagen	33,3
	7 dagen	41,0
	28 dagen	47,7
	3 maanden	54,0
	6 maanden	59,0
	1 jaar	74,0
Chemische analyse: (Het gehalte Na , CO ₂ , K en F zijn niet bepaald!)	SiO ₂	28,7 %
	Al ₂ O ₃	14,6 %
	Fe ₂ O ₃	0,8 %
	CaO	47,3 %
	MgO	4,5 %
	SO ₃	3,1 %
	Onoplosbare rest	0,29 %

Bijlage B. Lijst “la visite à madame Purdon”

De 1952 à 1959 diverses réalisations ont été faites avec ce ciment Purdon

1° Des buildings

A Bruxelles

Entrepreneurs

Coin rue Brydel N°9 et Avenue

D'Auderghem 15

Garnier.

Le Royal Building

Garnier

Rue des Boiteux

De Waele

Le “ Marie – José “

Montois

Le “ Avenue Ernestine “

Mayné

Résidence “ Sunny “

Sogeco

“ Breughel “

Hully

“ Le victory “

Hully

Place du Roi Vainqueur N° 12 et 13

Degezelle

Avenue Churchill

Degezelle

Avenue Montjoie à Namur

Degezelle

Building sur stations B.P.

Lalou

2° Travaux pour l'administration entièrement ou partiellement avec Purdociment

Entrepreneurs

Tunnel, rue de la Loi

De Waele

Gare du midi; mur de soutènement pour

SNCB

Sogeco

Dérivation de la Haine à Obourg

(berge + barrage)

Vermeulen

Exhaussement de la rive gauche du Canal

à Quaregnon

Vermeulen

Ecole moyenne et professionnelle de Couvin

Lalou

Expo 58 Fondation du pavillon – Suisse

?

Expo 58 Fondation du palai d'électricité

?

3° Travaux pour l'industrie et le privé entièrement ou partiellement avec Purdociment.

Entrepreneurs

Parking “ 58 “

Extension Centrale Electrique d'Auvelais

Usine “ Delle “ à Uccle

Fonderies à Wilsele

Usine S E M à Haren

Blaton.

Mayné

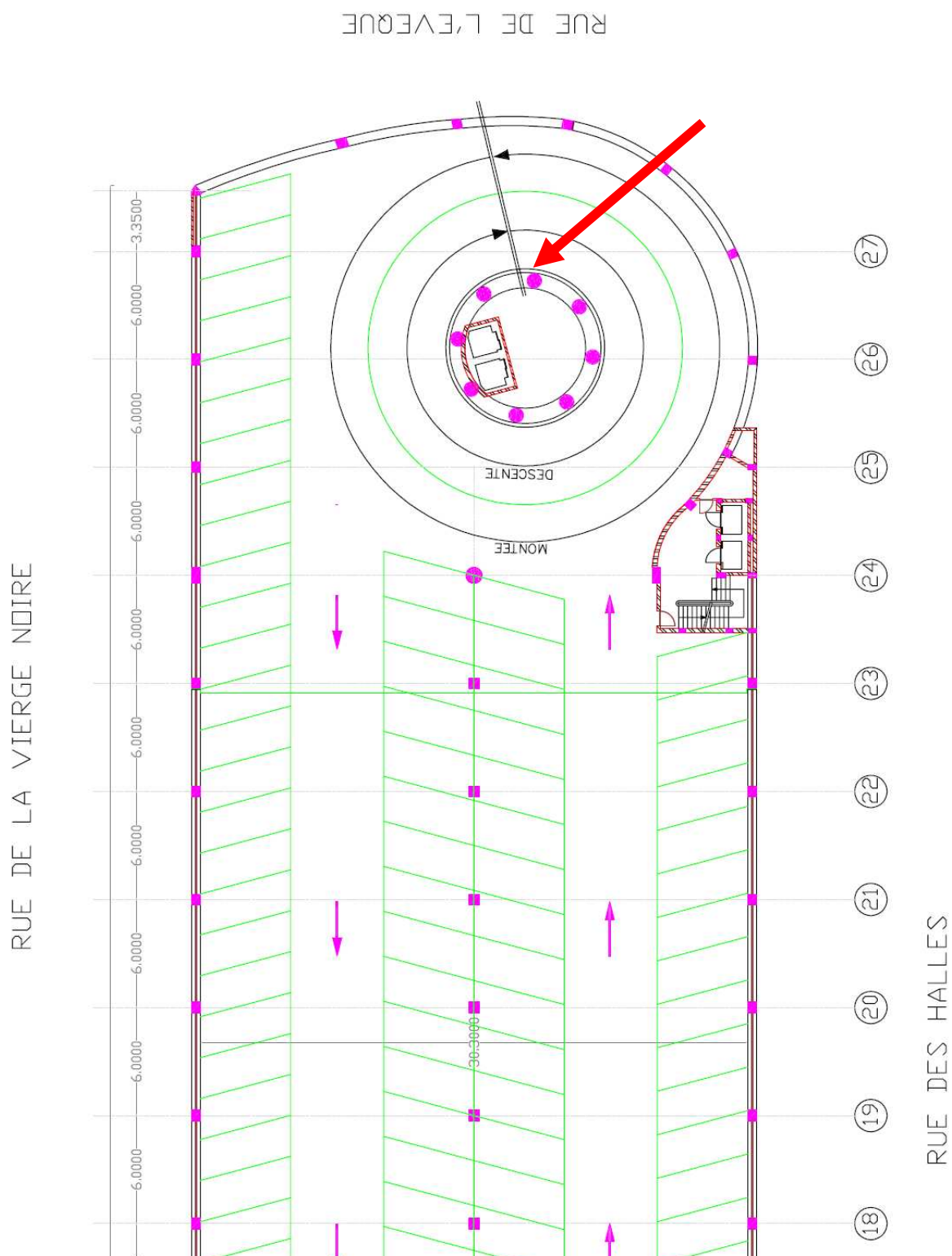
Cie indust. de
travaux.

Palais du centenaire : dalles en béton

Tedesco.

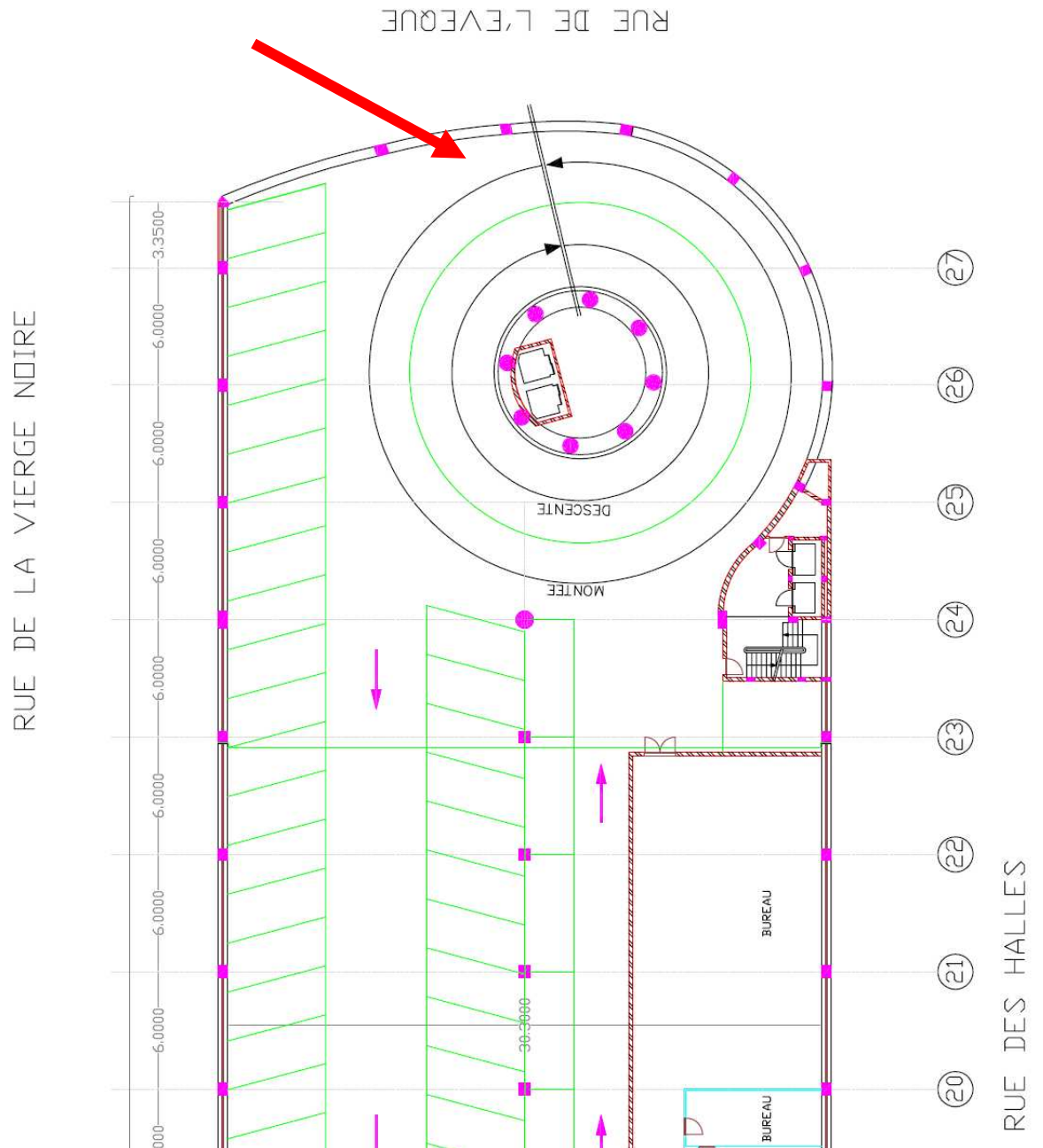
Bijlage C. Plaats ontnomen monsters ‘ Parking 58 ’

Monster 1: Kolom niveau 4



Bijlage D. Plaats ontnomen monsters ‘ Parking 58 ’

Monster 2: Vloerplaat niveau 6



Referenties

Archief CBR, Algemeen rijksarchief in België, Brussel.

Archief SOFINA, Algemeen rijksarchief in België, Brussel.

Audenaert, K., (2006). Transportmechnismen in zelfverdichtend beton in relatie met carbonatatatie en chloridepenetratie. Gent, Universiteit Gent. PhD

Berckmans, C., Bernard, P. (2007). 'Bruxelles '50 '60. Architecture moderne au temps de l'Expo '58' , Brussel, Editions Aparté.

Byfors, K., Klingstedt, G., Lehtonene, V., Pyy, H., Romben, L. (1989). 'Durability of concrete made with alkali-activated slag', Third International Conference on the Use of Natural Pozzolans, Fly Ash, Blast Furnace Slag and Silica Fume in Concrete, Trondheim, Norway, ACI SP-114, 2: 1429 – 1466.

Chen, W., Brouwers, H. J. H. (2007). 'The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag', Journal Material Science, 42: 428 - 443.

Davidovits, J. (1994). 'Properties of geopolymers cements', 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1, 131 – 149.

Davidovits, J. (2008). 'GEOLPOLYMER Chemistry & Applications second edition', Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France.

Deja, J. (1989). 'Resistance of alkali-activated slag mortars to chloride solution', third International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-114, Trondheim, Norway, 1547 - 1561.

Deja, J. (2006). '(Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement', Journal of the European Ceramic Society, 26(16): 3789 – 3797.

- Deja, J. (2006) 'Influence of the type and concentration of sodium alkaline activator on the hydration process of blast furnace slag', AGH University of Science and Technology, Krakow.
- De Schutter, G. (1999). 'Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement.' *Cement and Concrete Research*, 29(1): 143 – 149.
- Douglas, E., Bilodeau, A., Malhotra, V. M. (1992). 'Properties and Durability of Alkali-Activated Slag Concrete', *ACI Materials Journal*, 89: 509 - 516.
- Fernandez-Jiménez, A., Palomo, J. G., Puertas, F. (1999). 'Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behaviour', *Cement and concrete research*, 29: 1313 - 1321.
- Galibert, R. (2004). 'Glass content influence upon hydraulic potential of blast-furnace slag', *national slag association*, 184(2): 1 - 4.
- Gartner, E. (2004) 'Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements', *Cement and Concrete Research*, 34: 1489 – 1498.
- Gifford, P., Gillott, J. E. (1996) 'Alkali-silica reaction (ASR) and alkali-carbonate reaction (ACR) in alkali-activated blast furnace slag cement (ABFSC) concrete', *Cement and Concrete Research*, 26(1): 21 – 26.
- Glukhovsky, V. D. (1994) 'Ancient, Modern and Future Concretes, Proceedings of the first International Conference on Alkaline Cements and Concretes', Kiev, Ukraine, 1 - 9.
- Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Holzer, L., Figi, R., Winnefeld, F. (2006) 'Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement', *Advances in Cement Research*, 18(3): 119 – 128.
- Gruyaert, E. (2011). 'Effect of Blast-Furnace Slag as Cement Replacement on Hydration, Microstructure, Strength and Durability of Concrete', Gent, Universiteit Gent. PhD

- Hakkinen, T. (1987). 'Durability of alkali-activated slag concrete.', Nordic Concrete Research, 6: 81 – 94.
- Kurdowski, W., Duzzak, S., Trybalska, B. (1994) 'Corrosion of Slag Cement in Strong Chloride Solutions', 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, 2, Kiev, Ukraine, 961 – 970.
- Lecomte, I., Henrist, C., Liégeois, M., Maseri, F., Rulmont, A., Cloots, R. (2006). '(Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement', Journal of the European Ceramic Society.
- Malolepszy, J., Deja, J. D., Brylicki, W. (1994). 'Alkali-Activated Slag Cements – a Useful Material for Environmental Protection.' 2nd International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 2: 989 – 1001.
- Murgier, S., Zanni, H., Gouvenot, D. (2004). 'Blast furnace slag cement: a ²⁹Si and ²⁷Al NMR study', C.R. Chimie 7.
- Mohammed, T. U., Hamada, H., Yamaji, T. (2002). 'Chloride diffusion, Microstructure and Mineralogy of Concrete After 15 Years of Exposure in Tidal Environment', ACI Materials Journal, 99(3): 256 - 263.
- Mohammed, T. U., Hamada, H., Yamaji, T. (2004). 'Concrete after 30 Years of Exposure – Part I: Mineralogy, Microstructures, and Interfaces', ACI Materials Journal, 101(1): 3 - 12.
- Mohammed, T. U., Hamada, H., Yamaji, T. (2004). 'Concrete after 30 Years of Exposure – Part II: Chloride Ingress and Corrosion of Steel Bars', ACI Materials Journal, 101(1): 13 – 18.
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S. (2008) 'Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products', Construction and Building Materials, 22: 1305 – 1314.

- Pacheco Torgal, F., Castro Gomes, J.P., Jalali, S. (2008) 'Some Considerations about the Durability of Historic Mortars', Historical Mortars Conference: Characterization, Diagnosis, Conservation, Repair and Compatibility, Lisbon, Portugal, 1: 211 - 218.
- Palacios, M., Banfill, P.F.G., Puertas, F. (2008) 'Rheology and Setting of Alkali-Activated Slag Pastes and Mortars: Effect of Organic Admixture', ACI Materials Journal, 105(2): 140 - 148.
- Pu, X., Gan, C., Wu, L., Chen, J. (1989). 'Properties of alkali-slag(JK) concrete.', Bulletin of Chinese Ceramic Society, 1: 5 - 11.
- Puertas, F., Martinez-Ramirez, S., Alonso, S., Vazquez, T. (2000) 'Alkali-activated fly ash/slag cement Strength behaviour and hydration products', Cement and Concrete Research, 30: 1625 – 1632.
- Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A. (2003) 'Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes', Cement & Concrete Composites, 25: 287 – 292.
- Puertas, F., Palacios, M., Vazquez, T. (2005). 'Carbonation process of alkali-activated slag mortars', Journal of Materials Science, 41: 3071 – 3082.
- Puertas, F., Palacios, M. (2007). 'Changes in C-S-H of Alkali-Activated Slag and Cement Pastes After Accelerated Carbonation', Eduardo Torroja Institute (CSIC) Madrid, Spain.
- Purdon, A. O. (1940). 'The action of alkalis on blast-furnace slag', Journal of the Society of Chemical Industry, 59: 191 – 202.
- Purdon, A. O. (1934) Westminster 1934, Patent UK 427,227.
- Purdon, A. O. (1956). 'La fabrication de liants hydrauliques à partir du laitier de haut-fourneau broyé avec de faibles quantités de chaux et de sels sodiques', archief febelcem.

Purdon, A. O. (1935). 'Résistance des Ciments à l'attaque des Eaux Séléniteuses – Epreuve Anstett' Quinzième congrès de chimie industrielle Bruxelles p134-144.

Regourd, M., (1980) 'Structure and behaviour of slag portland cement hydrates', 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, 2:11 - 26.

Roy, D. M., Idorn, G. M., Holzer, L., Figi, R., Winnefeld, F. (2006) 'Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement', *Advances in Cement Research*, 18(3): 119 – 128.

Flynn, R., Grisinger, T., Hooton, R., Dewey, G., Rose, R., Luther, M. (2001) 'Slag Cement in Concrete and Mortar', Reported by ACI Committee 233: R03.

Sakkulich, A.R., Miller, S., Barsoum, M.W. (2010) 'Chemical and Microstructural Characterization of 20-Month-Old Alkali-activated Slag Cements', *Journal of The American Ceramic Society*, 93(6): 1741 - 1748.

Scrivener, K. L., Füllmann, T., Gallucci, E., Walenta, G., Bermejo, E. (2004) 'Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods', *Cement and Concrete Research*, 34: 1541 – 1547.

Shi, C., Krivenko, P. V., Roy, D. M. (2006). *Alkali-Activated Cements and Concretes.*, Taylor and Francis.

Shi, C. (2003). 'Corrosion resistance of alkali-activated slag cement.' *Advances in Cement Research* 15(2): 77 - 81.

Taerwe, L., De Schutter, G. (1997). *Betontechnologie + aanvullingen. Cursus, Universiteit Gent, Faculteit ingenieurswetenschappen.*

Taerwe, L., De Schutter, G. (1987). *Diagnose en herstellingen van bouwwerken. Cursus, Universiteit Gent, Faculteit ingenieurswetenschappen.*

Taylor, H. (1997). *Cement chemistry*, 2nd edition. London, Thomas Telford Publishing.

- Torgal, F. P., Gomes, J. P., Jalali, S. (2008) 'Some Considerations about the Durability of Historic Mortars', Historical Mortars Conference.
- Wang, S., Scrivener, K. (2003). '²⁹Si and ²⁷Al NMR study of alkali-activated slag', Cement and Concrete Research 33: 769-774.
- Xu, H., Provis, J. L., Van Deventer, J. S. J., Krivenko, P. V. (2008). 'Characterization of Aged Slag Concretes', ACI Materials Journal 105(2): 131 – 139.
- You, K., Cho, J., Ahn, J., Han, G. (2006) 'Hydration Behavior of Blast Furnace Slag Activated by Na₂SO₄ and Fineness of Slag', Resource processing, 53: 23 – 28.

Lijst met Figuren

FIGUUR 1: DRUKSTERKTE ONTWIKKELING VAN HET PURDOCEMENT (ARCHIEF CBR, 1956).....	16
FIGUUR 2: TREKSTERKTE ONTWIKKELING VAN HET PURDOCEMENT (ARCHIEF CBR, 1956)	16
FIGUUR 3: FASEDIAGRAM $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ SYSTEEM (SHI ET AL, 2006).....	27
FIGUUR 4: RESULTAAT ISOTHERME HYDRATATIEPROEF (TAERWE EN DE SCHUTTER, 1997).....	29
FIGUUR 5: 3 KLASSEN WARMTE-EVOLUTIECURVES ALKALI-GEACTIVEERD SLAKKENCEMENT (SHI ET AL, 2006)	32
FIGUUR 6: DRUKTERKTE VAN PORTLAND CEMENT (PC) EN NAOH-GEACTIVEERD SLAKKENCEMENT PASTA'S IN 5% CORROSIEVE OPLOSSINGEN (SHI ET AL, 2006).....	37
FIGUUR 7: HOEK TUSSEN BREYDELSTRAAT NR 9 EN OUDERGEMLAAN NR 15.....	46
FIGUUR 8: ZUID GEVEL ROYAL BUILDING	47
FIGUUR 9: OOSTELIJK BIJGEBOUW.....	47
FIGUUR 10 KONING OVERWINNAARSPLEIN 12 EN 13	48
FIGUUR 11: PARKING 58 ZICHT OP TOEGANGSHELLING.....	49
FIGUUR 12: BALKENSTRUCTUUR PARKING 58	50
FIGUUR 13: GAT IN DE DEKLAAG VAN DE TOEGANGSHELLING OP VERDIEP 3 VAN PARKING 58. HET ONDERLIGGENDE BETON IS DUIDELIJK GEËRODEERD.	51
FIGUUR 14: LES ATELIERS DELLE IN UKKEL.....	54
FIGUUR 15: BESCHADIGING AAN DE VLOERPLAAT IN DE TECHNISCHE RUIMTE VAN 'LES ATELIERS DELLE'	55
FIGUUR 16: WEGGEKAPTE BESCHADIGDE ZONE VAN DE BALK IN HET BALKENROOSTER	56
FIGUUR 17: QN FASES IN NMR SPECTRUM	63
FIGUUR 18: SI MAS-NMR SPECTRA VAN PORTLAND EN ALKALI GEACTIVEERDE CEMENTPASTA'S, NA 28 DAGEN	64
FIGUUR 19: SI MAS-NMR SPECTRA VAN NAOH GEACTIVEERDE CEMENTPASTA, NA 1 JAAR.	64
FIGUUR 20: NMR – SPECTRUM VAN MONSTER UIT DE BESCHADIGDE ZONE VAN 'LES ATELIERS DELLE'	65
FIGUUR 21: SAMENSTELLING VAN HET BINDMIDDEL VAN HET BETON VAN EEN KOLOM OP VERDIEP 4 'PARKING 58'	66
FIGUUR 22: SAMENSTELLING VAN HET BINDMIDDEL VAN HET BETON VAN DE VLOERPLAAT OP VERDIEP 6 IN 'PARKING 58'	66
FIGUUR 23: BEELD SEM: SLAKKORREL IN BETON VAN KOLOM OP VERDIEP 4 VAN 'PARKING 58'	67
FIGUUR 24: SAMENSTELLING SLAKKORREL BETON VAN KOLOM OP VERDIEP 4 VAN 'PARKING 58'	67
FIGUUR 25: SAMENSTELLING VAN HET BINDMIDDEL IN HET BETON VAN 'LES ATELIERS DELLE' IN UKKEL	68
FIGUUR 26: SAMENSTELLING VAN HET BINDMIDDEL IN HET BETON VAN 'LES ATELIERS DELLE' IN UKKEL MET AANGEPAST Na_2O EN SO_3 GEHALTE	68
FIGUUR 27: HET HALEN VAN KERNEN UIT HET BALKENROOSTER VAN 'LES ATELIERS DELLE' IN UKKEL.....	69
FIGUUR 28: CARBONATATIEDIEPTE KERN 1A	73
FIGUUR 29 CARBONATATIEDIEPTE KERN 1B	73
FIGUUR 30: CARBONATATIEDIEPTE KERN 2A	73
FIGUUR 31: RCTW METING (GERMANN-INSTRUMENTS, 2006).....	74
FIGUUR 32: KALIBRATIE REEKS 1A (RCT –TEST).....	75
FIGUUR 33: KORRELVERDELING VAN DE GEBRUIKTE TOESLAGMATERIALEN	93
FIGUUR 34: INVLOED VAN DE BEWARINGSOMSTANDIG-HEDEN OP DE DRUKSTERKTE-ONTWIKKELING VAN 7% NAOH GEACTIVEERD SLAKKENCEMENT	97
FIGUUR 35: INVLOED VAN DE BEWARINGSOMSTANDIG-HEDEN OP DE BUIGTREKSTERKTE-ONTWIKKELING VAN 7% NAOH GEACTIVEERD SLAKKENCEMENT	97
FIGUUR 36: FOTO'S VAN DE DOORSNEDE VAN DE CEMENTMORTELPRIJMA'S NA 28 DAGEN, BIJ BEWARING ONDER WATER EN 20°C (1), BIJ >95% RV EN 20°C (2) EN BIJ 60% RV EN 20°C (3).....	97
FIGUUR 37: FOTO'S VAN DE DOORSNEDE VAN DE CEMENTMORTELPRIJMA'S NA 28 DAGEN, BIJ BEWARING >95% VOCHTIGHEID (2) EN IN NORMALE ATMOSFERISCHE OMSTANDIGHEDEN (3) NA BESPUITEN MET FENOLFTALEÏNE	98
FIGUUR 38: INVLOED W/S OP DE DRUKSTERKTE ONTWIKKELING VAN NAOH GEACTIVEERDE SLAKKEN CEMENTMORTELS OP BASIS VAN SLAK 2.	99
FIGUUR 39: INVLOED W/S OP DE BUIGTREKSTERKTE ONTWIKKELING VAN NAOH GEACTIVEERDE SLAKKEN CEMENTMORTELS OP BASIS VAN SLAK 2.	99
FIGUUR 40: INVLOED VAN HET PERCENTAGE NAOH TEN OPZICHTE VAN HET MENGWATER OP DE DRUKSTERKTE-ONTWIKKELING VAN ALKALI-GEACTIVEERDE SLAKKENCEMENTMORTELS OP BASIS VAN SLAK 1 EN SLAK 2 MET W/S = 0,5.....	100

FIGUUR 41: INVLOED VAN HET PERCENTAGE NAOH TEN OPZICHTE VAN HET MENGWATER OP DE BUIGTREKSTERKTE-ONTWIKKELING VAN ALKALI-GEACTIVEERDE SLAKKENCEMENTMORTELS OP BASIS VAN SLAK 1 EN SLAK 2 MET $w/s = 0,5$	100
FIGUUR 42: DRUKSTERKTE IN FUNCTIE VAN DE TIJD, VOOR MORTELS MET CEMENTSAMENSTELLINGEN UIT PURDON (1940) OF MET MOGELIJKE CEMENTSAMENSTELLINGEN VAN HET PURDOCEMENT, TERUGGEVONDEN IN HET ARCHIEF VAN SOFINA. DE MORTELS ZIJN GEMAAKT MET SLAK 2 MET $w/s =$ $0,5$	102
FIGUUR 43: BUIGTREKSTERKTE IN FUNCTIE VAN DE TIJD, VOOR MORTELS MET CEMENTSAMENSTELLINGEN UIT PURDON (1940) OF MET MOGELIJKE CEMENTSAMENSTELLINGEN VAN HET PURDOCEMENT, TERUGGEVONDEN IN HET ARCHIEF VAN SOFINA. DE MORTELS ZIJN GEMAAKT MET SLAK 2 MET $w/s =$ $0,5$	102
FIGUUR 44: DRUKSTERKTE IN FUNCTIE VAN DE TIJD, VOOR MORTELS MET CEMENTSAMENSTELLINGEN UIT PURDON (1940) . DE MORTELS ZIJN GEMAAKT MET SLAK 1 MET $w/s = 0,5$	103
FIGUUR 45: BUIGTREKSTERKTE IN FUNCTIE VAN DE TIJD, VOOR MORTELS MET CEMENTSAMENSTELLINGEN UIT PURDON (1940) . DE MORTELS ZIJN GEMAAKT MET SLAK 1 MET $w/s = 0,5$	103
FIGUUR 46: VERGELIJKING DRUKSTERKTE-ONTWIKKELING VAN MORTELS MET ZELFGEMAAKT PURDOCEMENT (SLAK 2) ($w/s=0,5$), MORTELS MET PURDOCEMENT (ARCHIEF CBR) EN PORTLAND CEMENT ($w/c= 0,5$)	104
FIGUUR 47: VERGELIJKING BUIGTREKSTERKTE-ONTWIKKELING VAN MORTELS MET ZELFGEMAAKT PURDOCEMENT (SLAK 2) ($w/s=0,5$), MORTELS MET PURDOCEMENT (ARCHIEF CBR) EN PORTLAND CEMENT ($w/c= 0,5$).....	104
FIGUUR 48: ISOTHERME OGENBLIKKELIJKE WARMTEPRODUCTIE PER GRAM SLAK (20°C) VAN VERSCHILLENDE CEMENTPASTA'S, MET $w/s=0,5$, WAARBIJ GEBRUIK GEMAAKT WORDT VAN SLAK 1.....	109
FIGUUR 49: ISOTHERME OGENBLIKKELIJKE WARMTEPRODUCTIE PER GRAM SLAK (20°C) VAN VERSCHILLENDE CEMENTPASTA'S, MET $w/s=0,5$ OF $w/c=0,5$ (PORTLAND CEMENT), WAARBIJ GEBRUIK GEMAAKT WORDT VAN SLAK 2 OF PUUR PORTLAND CEMENT.....	109
FIGUUR 50: ISOTHERME CUMULATIEVE WARMTEPRODUCTIE PER GRAM SLAK (20°C) VAN VERSCHILLENDE CEMENTPASTA'S, MET $w/s=0,5$, WAARBIJ GEBRUIK GEMAAKT WORDT VAN SLAK 1.....	110
FIGUUR 51: ISOTHERME CUMULATIEVE WARMTEPRODUCTIE PER GRAM SLAK (20°C) VAN VERSCHILLENDE CEMENTPASTA'S, MET $w/s=0,5$, WAARBIJ GEBRUIK GEMAAKT WORDT VAN SLAK 2.....	110
FIGUUR 52: INVLOED VAN DE CONCENTRATIE ACTIVATOR OP DE ISOTHERME OGENBLIKKELIJKE WARMTEPRODUCTIE (PER G SLAK) (20°C) VAN VERSCHILLENDE CEMENTPASTA'S, MET $w/s =0,5$, WAARBIJ GEBRUIK GEMAAKT WORDT VAN SLAK 1	112
FIGUUR 53: INVLOED VAN DE VERHOUDING w/s OP DE ISOTHERME OGENBLIKKELIJKE WARMTEPRODUCTIE (PER G SLAK) (20°C) VAN VERSCHILLENDE CEMENTPASTA'S, MET $w/s =0,5$, WAARBIJ GEBRUIK GEMAAKT WORDT VAN SLAK 1	113
FIGUUR 54: OPSTELLING VAN DE CHLORIDE INDRINGINGSTEST (GRUYAERT, 2011).....	115
FIGUUR 55: CHLORIDE-INDRINGING NA CTH PROEF BIJ PORTLAND CEMENTBETON BP	117
FIGUUR 56: CHLORIDE-INDRINGING NA CTH PROEF BIJ ALKALI-GEACTIVEERD SLAKKENBETON BA (KERN AFKOMSTIG UIT DE BUITENZONE).....	117
FIGUUR 57: DE EVOLUTIE VAN DE CARBONATATIEDIEPTE, IN FUNCTIE VAN DE BLOOTSTELLINGSDUUR VOOR ALKALI-GEACTIVEERD SLAKKENBETON EN PORTLAND CEMENTBETON, BLOOTGESTELD AAN EEN OMGEVING, DIE 10 VOL% CO_2 BEVAT.....	119
FIGUUR 58: GECARBONATEERDE ZONE, NA 3 WEKEN BLOOTSTELLING VAN ALKALI-GEACTIVEERD SLAKKENBETON AAN EEN OMGEVING MET 10 VOL.% CO_2	120
FIGUUR 59: GECARBONATEERDE ZONE, NA 3 WEKEN BLOOTSTELLING VAN PORTLAND CEMENTBETON AAN EEN OMGEVING MET 10 VOL.% CO_2	120
FIGUUR 60: VERBLEEKTE ZONE NA 2 WEKEN BLOOTSTELLING VAN ALKALI-GEACTIVEERD SLAKKENBETON AAN EEN OMGEVING MET 10 VOL.% CO_2	122
FIGUUR 61: VERBLEEKTE ZONE NA 7 WEKEN BLOOTSTELLING VAN ALKALI-GEACTIVEERD SLAKKENBETON AAN > 95% RV	122
FIGUUR 62: GECARBONATEERDE ZONE NA 2 WEKEN BLOOTSTELLING VAN ALKALI-GEACTIVEERD SLAKKENBETON AAN EEN OMGEVING MET 10 VOL.% CO_2	122
FIGUUR 63: GECARBONATEERDE ZONE NA 7 WEKEN BLOOTSTELLING VAN ALKALI-GEACTIVEERD SLAKKENBETON AAN >95% RV	122

Lijst met Tabellen

TABEL 1: PRIJSVERGELIJK HOOGOVCEMENT EN PURDOCEMENT (ARCHIEF SOFINA, 1949).....	5
TABEL 2: VERGELIJKING VAN VERSCHILLENDE TYPES METALLURGISCHE CEMENT MET PURDOCIMENT (ARCHIEF CBR, 1954) EN CEM I - PORTLAND CEMENT (SCRIVENER, 2004).....	12
TABEL 3: SAMENSTELLING 1 PURDOCEMENT (ARCHIEF SOFINA, 1949)	13
TABEL 4: SAMENSTELLING 2 PURDOCEMENT TYPE P (ARCHIEF SOFINA, 1955)	13
TABEL 5: SAMENSTELLING 3 PURDOCEMENT TYPE P (ARCHIEF SOFINA, 1955)	13
TABEL 6: CHEMISCHE SAMENSTELLING VAN VERSCHILLENDE HOOGOVENSLAKKEN UIT DE JAREN 40 VAN BELGISCHE ORIGINE (PURDON, 1940).....	24
TABEL 7: CHEMISCHE SAMENSTELLING VAN VERSCHILLENDE HOOGOVENSLAKKEN OVER DE WERELD (SHI ET AL, 2006)	24
TABEL 8: RESULTATEN XRD DIFFRACTIE MONSTER UIT DE BESCHADIGDE ZONE VAN 'LES ATELIERS DELLE' ..	62
TABEL 9: CHEMISCHE ANALYSE MONSTER UIT DE BESCHADIGDE ZONE VAN 'LES ATELIERS DELLE'	63
TABEL 10: GEGEVENS VAN DE BEPROEFDE CILINDERS	70
TABEL 11: RESULTATEN VAN DE BEPROEFDE CILINDERS UIT 'LES ATELIERS DELLE'	70
TABEL 12: CARBONATATIEDIEPTES PER KERN.....	71
TABEL 13: HOOGTE GEBOORDE KERNEN UIT 'LES ATELIERS DELLE'	72
TABEL 14: RCT – BOORKERN 1A	76
TABEL 15: RCT – BOORKERN 2B.....	76
TABEL 16: CHLORIDENGEHALTE IN DE BESCHADIGDE ZONE.....	77
TABEL 17: OPEN POROSITEIT VAN DE BETONNEN PROEFSTUKKEN UIT DE BESCHADIGDE EN ONBESCHADIGDE ZONE VAN 'LES ATELIERS DELLE' IN UKKEL. (STANDAARDDEVIATIE TUSSEN HAKEN)	79
TABEL 18: CHEMISCHE SAMENSTELLING (%), BLAINE FIJNHEID (M ² /KG), WATER GEHALTE (%), DICHTHEID (KG/M ³) VAN HOOGOVENSLAK	82
TABEL 19: CHEMISCHE SAMENSTELLING (%), BLAINE FIJNHEID (M ² /KG), DICHTHEID (KG/M ³) VAN HOOGOVENSLAK	83
TABEL 20: SAMENSTELLING VAN DE CEMENTPASTA'S (14G) OP BASIS VAN SLAK 1 [G].....	86
TABEL 21: SAMENSTELLING VAN DE CEMENTPASTA'S (14G) OP BASIS VAN SLAK 2 [G].....	87
TABEL 22: SAMENSTELLING VAN DE MORTELPRISMA'S OP BASIS VAN SLAK 1 [G] + 1350G STANDAARD RIVIERZAND	90
TABEL 23: SAMENSTELLING VAN DE MORTELPRISMA'S OP BASIS VAN SLAK 2 [G] + 1350G STANDAARD RIVIERZAND	91
TABEL 24: SAMENSTELLING BETON (PURDON, 1940).....	93
TABEL 25: SAMENSTELLING VAN 33 L PORTLAND EN ALKALI-GEOACTIEEERD SLAKKENBETON [KG].....	94
TABEL 26: SLUMP, SLUMPKLASSE EN LUCHTGEHALTE VAN DE BETONNEN PROEFSTUKKEN.	95
TABEL 27: DRUKSTERKTE RESULTATEN VAN DE BEPROEFDE KUBUSSEN (GEMIDDELDE WAARDEN, STANDAARDDEVIATIE).....	106
TABEL 28: NON – STEADY-STATE MIGRATIE COËFFICIËNTEN VAN BETON BA EN BP (N = # OPGEMETEN CILINDERHELFTE). DE STANDAARDDEVIATIE STAAT TUSSEN HAKEN	117
TABEL 29: SCHATTING VAN DE CARBONATATIEDIEPTE (IN MM) VOOR ALKALI-GEOACTIEEERD SLAKKENBETON EN PORTLAND CEMENT BETON, NA 1 EN 55 JAAR BLOOTSTELLING AAN EEN OMGEVING MET 0,03% OF 0,3% CO ₂	121